JAN 1955
LIBRARY
POFI
FISH & WILDLIFE
SERVICE

日本水産学会誌

第二十巻 第八號

Bulletin of the Japanese
Society of Scientific Fisheries

Vol. 20, No. 8, 1954

677
681
709
713

目 次

中仕切式トロール網の漁獲物から漁場の魚群構成を推定する試み—I.
単一魚種の年令組成……青山恒雄……677
体長組成中にあらわれるモードの意義について—I.正規分布をする二群の混合した分布型
……田中昌一……681
ヒトデ稚仔の適温・適比重試験……相良順一郎・猪野 峻……689
The food of the mackerel taken near Ôshima Island in 1953……Hideaki TAKANO……694
釣にかかつた魚の引きの強さについて（予報）……小池 篤……698
工場廃水の浄化方法に関する研究—I.（酸添加処理によるアルカリパルプ
廃液の除毒方法）……河辺克巳・富山哲夫……700
工場廃水の浄化方法に関する研究—II.（アルカリパルプ廃液浄化
の中間工業試験）……河辺克巳・富山哲夫……705
カツオの生化学的研究—VI. 幽門垂エキス中の有機酸に就て…柏田研一・柿本大壱・金沢昭夫……709
カツオの生化学的研究—VII. 幽門垂に於けるグアニヂン体の分布……柿本大壱……713
水産物の腐敗に関する研究—XVII. 魚種による腐敗の相違についての
考察（2）加圧の影響……清水 亘・日引重幸……717
水産動物肉に関する研究—XXI. エビ肉エキス中のグリシン含量—味との関連について
……清水 亘・藤田真夫……720
水産動物肉に関する研究—XXII. イカ類のエキス窒素及びグリシン含量について
……遠藤金次・藤田真夫・清水 亘……723
肝油の濃縮に関する研究—I. 溶媒の選定に対するペーパークロマトグラフィー
の応用について（その1）……舟木好右衛門・稲垣 誠……725
肝油の濃縮に関する研究—II. 溶媒の選定に対するペーパークロマトグラフィー
の応用について（その2）……稲垣 誠・舟木好右衛門……731
魚肉のビタミンAに関する研究—II. 体側の左右によるビタミンA含量の差異
……平尾秀一・山田充阿彌・菊池 嶺……736
塩乾品の油焼に於ける脂質の変化……東 秀雄・村山繁雄・簗瀬正明・田部井菊子……741
雑 録……750

昭和二十九年

日本水産学会

The Japanese Society of Scientific Fisheries

TOKYO

CONTENTS

Method estimating the composition of fish shaols from the catch of reformed trouser trawl—I. Estimation of age composition of a fish ..... Tsuneo AOYAMA 677

Meaning of mode in a length distribution of fish—I. Compound of two normal distributions ..... Syoiti TANAKA 681

The optimum temperature and specific gravity for bipinnaria and young of japanese starfish, *Asterias amurensis* Lütken ..... Junichiro SAGARA and Takashi INO 689

The food of the mackerel taken near Ôshima Island in 1953 ..... Hideaki TAKANO 694

The pulling force of crucian carp by the fish—hook ..... Atushi KOIKE 698

Studies on purification of industrial waste—I. Detoxication of alkali pulp waste by an acid treatment. ..... Katsumi KAWABE and Tetsuo TOMIYAMA 700

Studies on purification of industrial waste—II. A pilot experiment for the treatment of alkali pulp—waste liquor ..... Katsumi KAWABE and Tetuo TOMIYAMA 705

Biochemical studies on skipjack (*Katsuwonus vagans*)—VI. Organic acid in pyloric coeca ..... Kenichi KASHIWADA, Daiichi KAKIMOTO and Akio KANAZAWA 709

Biochemical studies on skipjack (*Katsuwonus vagans*)-VII. Distribution of guanidine compounds in pyloric coeca ..... Daiichi KAKIMOTO 713

Studies on putrefaction of aquatic products—XVII. Consideration of difference in putrefaction for various kinds of fish (2) Influence upon tenderness of flesh ..... Wataru SIMIDU and Sigeyuki HIBIKI 717

Studies on muscle of aquatic animals—XXI. On glycine content in extractive of shrimps, with special reference to their taste ..... Wataru SIMIDU ane Masao HUJITA 720

Studies on muscle of aquatic animals—XXII. On distribution of extractive nitrogens and free glycine content in squids ..... Kinji ENDO, Masao HUJITA, Wataru SIMIDU 723

Studies on the concentration of liver oils—I. Application of paper chromatography for selecting solvent ..... Koemon FUNAKI and Makoto INAGAKI 726

Studies on the concentration of liver oils—II. Application of paper chromatography for selecting solvent ..... Makoto INAGAKI and Koemon FUNAKI 731

Vitamin A in fish meat—II. Variation in the vitamin A content in fish meat by the body side ..... Shuichi HIRAO, Juami YAMAMOTO and Ryo KIKUCHI 736

Studies on the variation of lipid in discoloration of salted and dried fish ..... Hideo HIGACHI, Shigeo MURAYAMA, Masaaki YANASE and Kikuko TABEI 741

中仕切式トロール網の漁獲物から漁場の魚群構成を推定する試み—I. 單一魚種の年令組成

青山恒雄
(西海区水産研究所)

Method Estimating the Composition of Fish Shaols from the Catch of Reformed Trouser Trawl.—I. Estimation of Age Composition of a Fish.

Tsuneo AOYAMA

Adopting the notations as follow: $\phi_i(x)$, the distribution function of i-age class; N_i, the number of individuals of i-age class; $f_m(x)$, the selection curve of m-meshed cod end; C_m, the number of individuals caught by m-meshed cod end; n, the number of age class: the formula (4) is set, which is a linear equation.

Using more than n-1 gears with combinated cod ends of various meshes more than n, we can get homogeneous equations more than n-1. Solving these homogeneous equations we can estimate the age composition representing the natural shoals without bias caused by the selective action of net.

刺網，トロール網等の網漁具による漁獲物の組成は網の selective action により，population の組成とは幾分歪んでいることは良く知られている。selective action の様相は魚種により異り，又魚種によって selective action の生物的意味が大いに異るから，同一型式の操業から受ける圧力は，魚種によって大きく異ることが想像される。然し，逆に selection curve が判明してくると，同一条件で操業した，異る網目をもつ漁具の漁獲物を検べることにより population の状態を推定することが可能である。こゝではその第一歩として，乗船調査により，或る漁場における或一魚種の年令組成を推定する計算を試みた。

生態調査が或る程度進み，成長に関する諸種の特性値が判明している魚種については，体長組成を求めることにより，漁獲物の年令組成を推定することが出来る。然し大量の魚について体長測定を行うことは容易でなく，殊にその作業を漁船上で行うことは非常に困難である。ところがトロール船や機船底曳船の漁獲物は当才の極く小型魚を除き，1尾1尾揃えて箱立てされるから，捕獲尾数を数えることは左程困難でない。こゝでは，各 cod end の捕獲尾数のみから，漁獲物でなくその漁場の population の年令組成を推定することを試みた。本研究にあたり，適切な御助言をたまわり，本稿の御校閲を頂いた，東京水産大学教授田内森三郎博士に深謝の意を表する。

漁　具

本文でいう中仕切式トロール網とは，RUSSELL & EDSER (1926)[1] の "Trouser trawl" と相同で，普通のトロール網の身網，cod end にかけて中仕切をつけ，cod end の部で左右の網目を異らせた形のものである。* 中仕切の網目は，それが縫合されている身網，cod end の部の網目より常に小さめにし，網の鉛垂方向の開きを考慮して，その高さを慎重に決定しなければならない。西海区水産研究所において 1951 年から 1953 年にかけ，4 航海にわたつてこの種のトロール網の試験を行つたが，cod end の組合せは，2 寸目 (60 mm, 目) と 2,5 寸目 (76 mm, 目) の組と，3 寸目 (91 mm, 目) と 2,5 寸目の組との 2 組を使用し

1954 年 12 月 2 日受理　西海区水産研究所業績第 37 号 (印刷費負担)

* 漁具については，西海区水研，東海・黄海における底魚資源の研究，§12 網目の問題 (1953)[2] を参照されたい。

た。中仕切の高さは，曳網中の網口の高さが 2 m を越えぬものと想定して設計した。

左右異る網目の組合せ cod end を使用し，中仕切をつけた状態では，曳網中のあみなりに多少の危懼が持たれたのであるが，試験結果によると問題になる程の異状はない模様であつた。

年令組成の推定

或る魚種について，その年級群毎の分布函数が他の生物的調査から大まかに判明しているとする。又調査を行つた海域内では，その魚群が割合偏りなしに分布しており，調査期間中大きい出入がなかつたものと仮定する。

こゝで i 年級群の体長 (x) 頻度の分布函数を $\phi_i(x)$，個体数を N_i，m 番目の網目による selection curve を $f_m(x)$ であらわすと，m 網による i 年級の漁獲は，$N_i K \sum_x f_m(x)\,\phi_i(x)$ で示され，m 網の i 年級魚に対する，この場合の漁獲率は $K \sum_x f_m(x)\,\phi_i(x) / \sum_x \phi_i(x)$ で表わされる。こゝで K は魚が漁具に遭遇する率（遭網率）である。又 m 網による総漁獲を C_m とすると，

$$C_m = K \sum_i \left(N_i \sum_x f_m(x)\,\phi_i(x) \right) \qquad (1)$$

となる。実際には異る操業次で K を一定とすることは無理と思われる。然し，われわれが使用して来た，中仕切式網について見るならば，曳網揚網中のあみなりや網の損耗状況等から推して，左右の cod-end は曳網中正常に開いていると想像されるから，左右の cod-end は同一の条件の魚群に，同一条件でぶつかつていると考えて大した無理はないと思われるから，cod end の両網の捕獲尾数（C_I，C_{II}）の比をとつて K を消去する。

$$C_I / C_{II} = \sum_i N_i \sum_x f_I(x)\,\phi_i(x) \Big/ \sum_i N_i \sum_x f_{II}(x)\,\phi_i(x) \qquad (2)$$

こゝで $\sum_x f_m(x)\,\phi_i(x) = a_{mi}$ とおくと (2) 式は

$$C_I / C_{II} = \sum_i N_i a_{Ii} \Big/ \sum_i N_i a_{IIi} \qquad (3)$$

となる。これを未知数 N_i について整頓すると，

$$N_1(C_I\, a_{II,1} - C_{II} a_{I.1}) + N_2(C_I\, a_{II,2} - C_{II} a_{I.2}) + \cdots\cdots + N_i(C_I\, a_{II,i} - C_{II}, a_{I.i}) + \cdots\cdots + N_n(C_I\, a_{II,n} - C_{II} a_{I.n}) = 0 \qquad (4)$$

(4) 式は N_i について n 元一次の同次方程式であるから，n 種以上の網目を使用し，$(n-1)$ 以上の組合せ cod end を使用すれば，操業結果によつて解くことが出来る。

計　算　例

1953 年 10 月，西海区水産研究所が東海中部海域で行つた，中仕切式トロール網の試験結果に基き，東海内農林漁区 288, 298 区附近に当時洄游していたキグチ *Pseudosciaena manchurica* について年令組成を大まかに推定してみた。

われわれが使用して来た試験網は前述の 2 組であるから，年令分布が初添加年級群を入れて，3 級より大きい場合は，この方法による推定は出来ない。幸い，前記漁場のキグチについては 1～3 才魚が，その殆んど全体を占めているようにみられるから，0 才および 4 才以上を無視して計算を行つた。

各年級群の体長頻度分布　単一年令群の体長頻度は略々正規分布すると考えられるから，最首等 (1954) [3] のキグチに関する生物調査の結果と，西海区水産研究所 [4] が，1950 年来行つて来た市場測定によるキグチの体長組成とから，10 月のキグチの各年級毎の平均体長と range とを求め，夫々の体長組成を推定した。(Table 1)

各網の selection curve 中仕切式トロール網によつて，各網目の selection curve を求める方法については別報により報告するが，過去 4 次の試験航海では，各種の事情で，その操業域が旧マ・ライン内の衰微した漁場のみに制約された為に，各網次とも，各魚種の適宜の体長範囲にわたつて充分の捕獲尾数を得ることが出来なかつたから，キグチについてもその selection curve を正確に求める迄になつていない。こゝでは Davis (1934) [5] の haddock に関するものと，東北海区水産研究所 (1952) [6] のキチヂに関するもの等を参

Table 1. Estimated frequency distributions of body length of each age class concerning *Pseudosciaena manchurica*.

Total length	Frequency distribution ($\varphi_i(x)$)		
	1—age	2—age	3—age
12—13 cm	0,002		
13—14	0,018		
14—15	0,090		
15—16	0,230		
16—17	0,320		
17—18	0,230	0,002	
18—19	0,090	0,010	
19—20	0,018	0,053	
20—21	0,002	0,165	
21—22		0,270	0,002
22—23		0,270	0,010
23—24		0,165	0,053
24—25		0,053	0,165
25—26		0,010	0,270
26—27		0,002	0,270
27—28			0,165
28—29			0,053
29—03			0,010
30—31			0,002

Table 2. Estimated selection ratio by each mesh of cod end, concerning *Pseudosciaena machurica*.

Total length	Selection ratio ($f_m(x)$)		
	60 mm-mesh	76 mm-mesh	91 mm-mesh
12—13	0.50	0,07	0
13—14	0.64	0,14	0
14—15	0.78	0,23	0,01
15—16	0.88	0,35	0,02
16—17	0.95	0,46	0.05
17—18	0.99	0,59	0,09
18—19	1,00	0.71	0,15
19—20	1,00	0.82	0,24
20—21	1.00	0.91	0,35
21—22	1.00	0.97	0.47
22—23	1.00	0.99	0.59
23—24	1.00	1.00	0,72
24—25	1.00	1.00	0,81
25—26	1.00	1.00	0,88
26—27	1.00	1.00	0,93
27—28	1.00	1.00	0,97
28—29	1.00	1.00	0.99
26—30	1.00	1.00	1.00

考にし，従来の試験結果から推定した3寸目の推定 selection curve を基準とし，2 寸目と 2.5 寸目については curve の両端の推定値に拠り，3 寸目にならつて大まかに推定した。(Table 2)

年令組成の推定 i 年級群 ($\varphi_i(x)$) の，m 網目 ($f_m(x)$) による捕獲の状態は Table 3 の通りである。これに i 年級群の大きさを N_i を乗じた値は，m 網目による i 年級群の捕獲尾数に比例する。

$i=1\sim3$ の時，(4) 式は

$$N_1(C_1a_{11,1}-C_{11}a_{11})+N_2(C_1a_{11,2}-C_{11}a_{1,2})+N_3(C_1a_{11,3}-C_{11}a_{1,3})=0$$

$$N_1(C'_1a_{111,1}-C_{111}a_{1,1})+N_2(C'_1a_{111,2}-C_{111}a_{1,2})+N_3(C'_1a_{111,3}-C_{111}a_{1,3})=0$$

こゝで上式を簡略して

$$N_1A'+N_2B'+N_3C'=0$$

$$N_1A''+N_2B''+N_3C''=0$$

と表すと，解は次式で表わされる。

$$\frac{N_1}{\begin{vmatrix}B' & C'\\ B'' & C''\end{vmatrix}}=\frac{N_2}{\begin{vmatrix}C' & A'\\ C'' & A''\end{vmatrix}}=\frac{N_3}{\begin{vmatrix}A' & B'\\ A'' & B''\end{vmatrix}} \quad (5)$$

試験操業結果によると (2, 2.5寸) の組合せでは夫々 649, 423 個体が捕獲され，(2.5, 3 寸) の組合せでは夫々 604, 202 個体が捕獲されたから，Table 3 の数字とこれらを (5) 式に代入して

$$\frac{N_1}{78.51}=\frac{N_2}{47.21}=\frac{N_3}{1}$$

を得た。則ち，この海域に当時洄游していたキグチの群は，主として1才および2才群よりなつており，1才と2才群との比は略 8:5 であつたということになる。

上記の試験操業の場合には，体長測定も行つているので，その測定結果と，この方法による計算値とを比較すると Fig. 1 の通りである。図からみると，計算値では，体長の小さい所で過大に，体長の大きい所で過小に出しかも分布の山が鋭く出過ぎているようであるが，これには次の諸理由が考えられる。第1に計算値が体長の小さい方にずれているのは，selective action による当然の結果であるが，外にこの推定に便用した Table 1 の値が，この魚群のそれと幾分くい違つていた事によるかも知れない。次に山が鋭く出過ぎたのは，Table 1 が東海全体のキグチについて推定したものであるから試験操業で得た小数魚についての組成がこれに比べ，たまたま分散が大き過ぎたためと思われる。その他に捕獲の機会の誤差 selection curve の誤差等も影響していることは否定出来ない。

これらの障害は今後の研究によつて除去することが出来るから，本方式によつて漁場における年令組成を大まかにではあるが，割合簡易に求めることが出来る。

Table 3. Coefficients relating to the probability that fishes belonging to each 1 cm. range in total length are caught by different meshed codends.

Total length in cm.	Value of $f_m(x)\ \varphi_i(x)$								
	1—age			2—age			3—age		
	60 mm. mesh	76 mm. mesh	91 mm. mesh	60 mm. mesh	76 mm. mesh	91 mm. mesh	60 mm. mesh	76 mm. mesh	91 mm. mesh
12—13	0.0010	0.0001	0						
13—14	0.0115	0.0025	0						
14—15	0.0702	0.0207	0.0009						
15—16	0.2024	0.0805	0.0046						
16—17	0.3040	0.1472	0.0160						
17—18	0.2277	0.1357	0.0207	0.0020	0.0012	0.0002			
18—19	0.0900	0.0639	0.0135	0.0100	0.0071	0.0015			
19—20	0.0180	0.0148	0.0043	0.0530	0.0435	0.0127			
20—21	0.0020	0.0018	0.0007	0.1650	0.1502	0.0578			
21—22				0.2700	0.2619	0.1269	0.0020	0.0019	0.0009
22—23				0.2700	0.2673	0.1593	0.0100	0.0099	0.0059
23—24				0.1650	0.1650	0.1188	0.0530	0.0530	0.0382
24—25				0.0530	0.0530	0.0429	0.1650	0.1650	0.1337
25—26				0.0100	0.0100	0.0088	0.2700	0.2700	0.2376
26—27				0.0020	0.0020	0.0019	0.2700	0.2700	0.2511
27—28							0.1650	0.1650	0.1601
28—29							0.0530	0.0530	0.0525
29—30							0.0100	0.0100	0.0100
30—31							0.0020	0.0020	0.0020
Total	0.9268	0.4672	0.0607	1.0000	0.9612	0.5308	1.0000	0.9998	0.8920

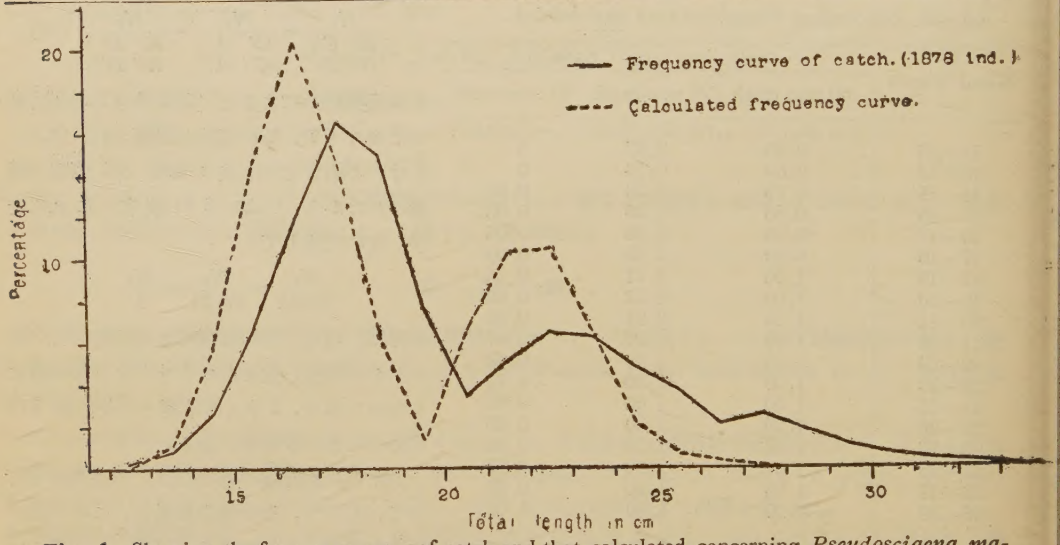


Fig. 1. Showing the frequency curve of catch and that calculated concerning *Pseudosciaena machurica* migrated in the Registered Block No. 288 and 298 in the East China Sea, in October 1953.

文　　献

1) E.S. Russell & T. Edser : J. de conseil, (1) 1, 39—54 (1926).
2) 西海水研：東海・黄海における底魚資源の研究，107—119 (1953).
3) 西海水研：同上，69—71
4) 西海水研：以西底魚資源調査研究報告，(2)，(3) (1951)，(4) (1952).
5) F.M. Davis : J. de conseil, (4) 3,287—299 (1929).
6) 東北水研：東北水研叢書 No. 5 (1952).

体長組成中にあらわれるモードの意義について—I.
正規分布をする二群の混合した分布型

田 中 昌 一
(東海区水産研究所)

Meaning of Mode in a Length Distribution of Fish—I.
Compound of Two Normal Distributions

Syoiti TANAKA

The purpose of this paper is to explain usefulness of the mode which appears in a length distribution of fish for separating a mixed group into homogeneous subgroups, e.g., by age.

A mixture of two subgroups each of which distributes normaly with difference of means d, the ratio of standard deviations σ and mixing ratio A are considered. When d becomes larger than a certain limit d_0, two modes would appear very close to the respective means (Fig. 2). Ratio of the modal values are also near to A/σ (Table 1). Sometimes, though d is less than d_0, existence of heterogeneous group is indicated through a bump in the skirt of the distribution curve. These facts show that the mode can be made use of in isolating a mixed group into subgroups. An effort has been made to obtain the conditions of parameters which enable to separate the mode and have the bump appear (Fig. 3, Fig. 4).

Furthermore, means and areas which were calculated for parts of the distribution curve separated at the point of minimum value, have been compared with the locations of modes and the ratio of modal values, respectively (Table 2, Table 3). As regard to the biases of estimations for the mean values of respective subgroups and the mixing ratio, the modes excel means and areas for the parts. However, it is necessary to discuss the varidity of the mode from the standpoint of sampling error, the problem which should be studied in future.

緒 論

体長組成中にあらわれるモードは,古くから組成の特性を示す一つの値として,しばしば用いられている。これは,体長分布が正規型か或はこれに類似した分布型をもつという仮定を暗に含んでの事と思われる。しかし,一般に体長組成は,いろいろな条件で異質な個体を含んでいるために,特殊な場合以外,正規型とは非常にちがつた型となつている。この様な分布型においてモードをある特性値として用いるには,これがいかなる性質をあらわしているかをよく吟味してからでなければならない。

ある種の魚種(たとえばレンコダイ[5])においては,体長組成の中に,いくつものモードがあらわれる。これ等のモードが,年令等の条件によつて分離された単位の(等質な)魚群に対応するものであれば,我々は混合された漁獲物をそれぞれの等質な群に分離する手がかりとして,モードを利用する事が出来るであろう。BUCHANAN-WOLLASTON 等[2]はこの考えにもとづく一つの頻度曲線の取扱い方を示している。

単位の魚群については,我々はより確かな根拠をもつて,体長組成の正規性を仮定する事が出来る[7]。正規型の仮定のもとでは,必要な特性値は,平均,分散及び加重の三つだけとなる。しかし,単位の魚群が体長によつて完全に分離されているごくまれな場合以外においては,我々は普通の方法(算術平均,不偏分散等)でこれ等のパラメタを推定する事は出来ない。それでも,モードの分離がかなり顕著な時は STURTEVANT 等[6]の用いた COHEN[4]の方法,或は BUCHANAN-WOLLASTON[1][3]の様に対数をとつて拠物線をあては

1954 年 11 月 30 日受理 東海区水産研究所業績 B 第 178 号(印刷費負担)

める方法等も利用出来ようが，さもない時にはモードそのものを一つの統計量としてあつかわなければならない。

今，最も単純な場合として，正規分布をする二つの単位群が混合した場合の分布型を考えてみよう。これ等の群の平均の差が単位群の標準偏差にくらべて小さい時には，ただ一つのモードが二つの平均の間のどこかにあらわれる。平均の差がある限界以上になると，モードは二つに分離し，さらに差が大きくなるにしたがつて，二つの山は，それぞれ単一の正規分布に近づいて行く。もし，二群の混合の比が非常に大きいか，又は小さい時には，なかなか bimode とはならないが，平均の差が増すにつれて，分布の一方の裾にこぶがあらわれ，別の群の混在がはつきりと見られる様になる。

この研究は，異質のものの混合した分布を個々の単位の群に分離する際のモードの意義を明らかにするために，まず二つの正規分布をする単位群の混合について，分布の形を検討したものである。この研究を行うにあたり，有益な御助言をいただいた日本海区水産研究所の山中一郎技官に感謝する。又東海区水産研究所の源生雅子，野島休五両氏には図表作成及び数値計算の労をわずらわした事を感謝する。

モードの位置，高さ，bimode となる条件

単位の群における体長分布を正規型と仮定し，二つの単位の群について，その平均の差を d，標準偏差の比を σ，混合比を A とすると，混合群についての体長の分布曲線の一般型は

$$f(x;d,\sigma,A)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}(1+A)}\left\{e^{-\frac{x^2}{2}}+\frac{A}{\sigma}e^{-\frac{(x-d)^2}{2\sigma^2}}\right\} \qquad (1)$$

とあらわされる*。この一次導函数を 0 とおくと，

$$xe^{-\frac{x^2}{2}}=-\frac{A}{\sigma^2}\frac{(x-d)}{\sigma}e^{-\frac{(x-d)^2}{2\sigma^2}} \qquad (2)$$

を得る。ここで

$$t\equiv\frac{d-x}{\sigma} \qquad (3)$$

とおくと，(2) 式は

$$xe^{-\frac{x^2}{2}}=\frac{A}{\sigma^2}te^{-\frac{t^2}{2}} \qquad (4)$$

となる。極大又は極小点は，曲線 (4) と直線 (3) との交点の x 座標として与えられる** (Fig. 1)。一般に，交点は3つ，或は1つ存在し，3つの場合には，両端の二つが極大を与え，1つの場合には極大だけを与える。

いろいろな σ，A の値について，d に対して極大，極小点を図示すると Fig. 2 の様になる。Fig. 2 中の点線の部分は極小点を示している。d が小さい間は極大点のみしか存在しない（即ち monomodal）が，d がある限界 d_0 を超えると（図中○印），極大点は二つにわかれ（Fig. 1 中の x_1, x_3），それぞれ 0 及び d に急に近づいて行く。特に混合比 A の小さい時には，x_1 はほとんど常に 0 であるとみてさしつかえない。以上の事は，モードがはつきりと二つに分離する程度に平均がちがつている時には，二つの平均の

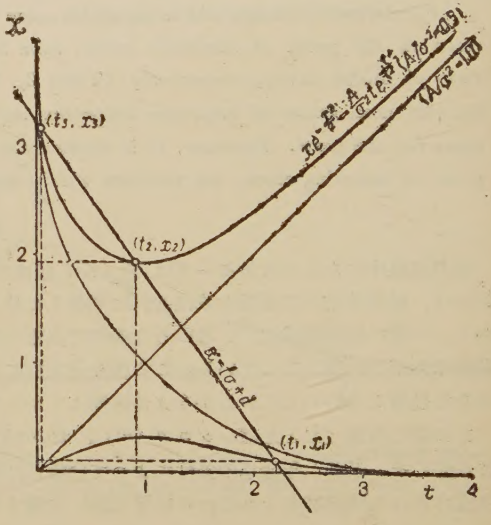


Fig. 1. A graphical solution obtaining maximum and minimum points of the distribution curve (formula 1). The intersecting points of two lines (formulae 3 and 4) give the solution. x_1 and x_3 are maximum and x_2 is minimum point.

* d, A について，$d\geqq 0$, $A\leqq 1$ と仮定しても，一般性はうしなわれない。

** (4) 式の両辺とも 0 となる場合については考えない。

位置はモードによつてよくあらわされ，特に割合の多い方の群の平均について著しい事を示している。

次にモードの高さ，即ち極大値について考えてみよう。もし，二つの分布がそれぞれ単独で存在したとすると，その極大値の比は $1:\frac{A}{\sigma}$ となる。(1) 式で与えられる分布については，常数を無視すると，極大点 (x_1, t_1) については

$$f_0(x_1)=e^{-\frac{x_1^2}{2}}+\frac{A}{\sigma}e^{-\frac{t_1^2}{2}} \qquad (5)$$

(x_3, t_3) については

$$f_0(x_3)=e^{-\frac{x_3^2}{2}}+\frac{A}{\sigma}e^{-\frac{t_3^2}{2}} \qquad (6)$$

したがつて極大値の比は，

$$\frac{f_0(x_3)}{f_0(x_1)}=\frac{e^{-\frac{x_3^2}{2}}+\frac{A}{\sigma}e^{-\frac{t_3^2}{2}}}{e^{-\frac{x_1^2}{2}}+\frac{A}{\sigma}e^{-\frac{t_1^2}{2}}} \qquad (7)$$

となる。Table 1 に $f_0(x_1)$, $f_0(x_3)$ 及びその比 $f_0(x_3)/f_0(x_1)$ の値を示す。$d>d_0$ においてこの比が $\frac{A}{\sigma}$ に近づく事がわかる。モードが明瞭に分離している時には，モードの高さの比が $1:\frac{A}{\sigma}$，即ち それぞれが単独であつた場合の高さの比に等しいとみる事が出来る。もし何等かの方法で σ を推定する事が出来れば，混合比 A を求める事が出来る。

Fig. 2 によつても明らかな様に，ある σ, A に対して，モードが二つに分離する最小の $d(=d_0)$ が存在する。この d_0 の値は，数学的には，極大点と変曲点の一致する条件として与えられる。変曲点は，(1) 式の 2 次導函数を 0 とおく事によつて得られ，

$$(x^2-1)e^{-\frac{x^2}{2}}=-\frac{A}{\sigma^3}(t^2-1)e^{-\frac{t^2}{2}} \qquad (8)$$

となる。ここで (4), (8) 及び (3) 式を連立方程式として解くわけであるが，未知数が 5 つあるので，そのうちの 2 つは任意に指定する事が出来る。指定する未知数として t 及び σ を選ぶ事にしよう。まず (8) 及び (4) 式から

$$x^2+\frac{1}{\sigma}\left(t-\frac{1}{t}\right)x-1=0$$

が得られるので，これを x について解いて

$$x=-\frac{1}{2\sigma}\left(t-\frac{1}{t}\right)+\sqrt{\frac{1}{4\sigma^2}\left(t-\frac{1}{t}\right)^2+1} \qquad (9)$$

を得る*。x の値がわかれば，d は

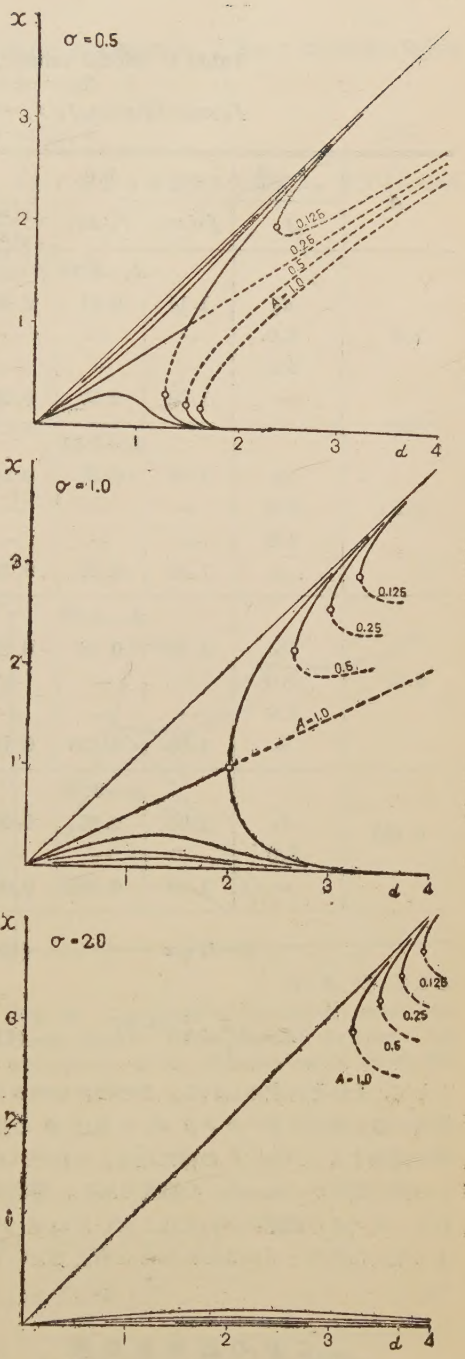


Fig. 2. Maximum and minimum points as functions of difference of two means d, for various σ and A. Solid lines: maximum points. Dotted lines: minimum points. When d is larger than a certain limit d_0 (marked on the curves by ○), simulteneous equations (formulae 3 and 4) have three real solutions and two modes appear in the distribution.

* 第2項の附号については，$t=\pm 1$ とおいてみる事により，$t>0$ では (+)，$t<0$ では (−) である事がわかる。今は $t>0$ の場合についてのみ論じているので (+) の附号をとる。

Table 1. Modal values $f_0(x_1)$ and $f_0(x_3)$, and their ratio $f_0(x_3)/f_0(x_1)$. $f_0(x)=\exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)-\frac{A}{\sigma}\exp\left(-\frac{t^2}{2}\right)$.

A	σ / d	2.0			1.0			0.5		
		$f_0(x_1)$	$f_0(x_3)$	$\frac{f_0(x_3)}{f_0(x_1)}$	$f_0(x_1)$	$f_0(x_3)$	$\frac{f_0(x_3)}{f_0(x_1)}$	$f_0(x_1)$	$f_0(x_3)$	$\frac{f_0(x_3)}{f_0(x_1)}$
1.0		$d_0=3.24$			$d_0=2.00$			$d_0=1.62$		
	d_0	1.14	0.51	0.45	1.21	1.21	1.00	1.02	2.28	2.25
	2.0	—	—	—	—	—	—	1.00	2.14	2.14
	3.0	—	—	—	1.01	1.01	1.00	1.00	2.01	2.01
	∞	1.00	0.50	0.50	1.00	1.00	1.00	1.00	2.00	2.00
0.5		$d_0=3.51$			$d_0=2.63$			$d_0=1.48$		
	d_0	1.06	0.25	0.24	1.02	0.55	0.54	1.02	1.33	1.32
	2.0	—	—	—	—	—	—	1.00	1.15	1.15
	3.0	—	—	—	1.01	0.51	0.51	1.00	1.01	1.01
	∞	1.00	0.25	0.25	1.00	0.50	0.50	1.00	1.00	1.00
0.25		$d_0=3.73$			$d_0=2.98$			$d_0=1.28$		
	d_0	1.02	0.13	0.12	1.00	0.27	0.27	1.03	1.05	1.02
	2.0	—	—	—	—	—	—	1.00	0.66	0.66
	3.0	—	—	—	1.00	0.27	0.26	1.00	0.51	0.51
	∞	1.00	0.125	0.125	1.00	0.25	0.25	1.00	0.50	0.50
0.125		$d_0=3.95$			$d_0=3.26$			$d_0=2.34$		
	d_0	1.01	0.06	0.06	1.00	0.13	0.13	1.00	0.33	0.33
	3.0	—	—	—	—	—	—	1.00	0.26	0.26
	∞	1.00	0.0625	0.0625	1.00	0.125	0.125	1.00	0.25	0.25

$$d=t\sigma+x \qquad (10)$$

として，又 A は

$$A=\sigma^2\frac{x}{t}e^{-\frac{1}{2}(x^2-t^2)} \qquad (11)$$

として，それぞれ求められる。5つのパラメタのうち分布の型を決定するパラメタ d, σ 及び A の間の関係を図示すると Fig. 3 の様になる。それぞれの曲線の右側の部分が bimode の領域である。普通考えられるパラメタの範囲においては，だいたい d が 3 以上となつた時モードが2つになると考えてよいであろう。

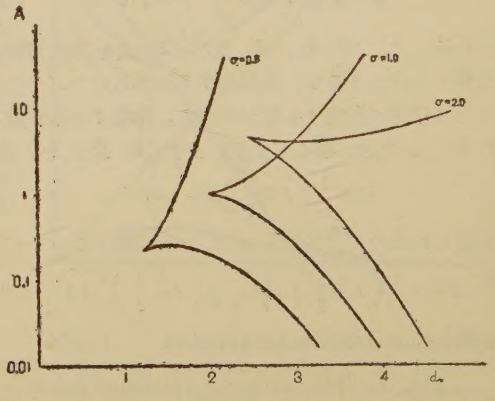


Fig. 3. Condition of parameters to separate the mode. Right parts of the curves are the domain of bimodal distribution.

こぶの出来る条件

Fig. 3 によると，混合比 A が小さくなるにしたがつて，モードが分離するための d, 即ち d_0 が大きくなる事がわかる。しかし，完全に bimode とならなくても，ある程度 d が大きければ，山の一方の裾にこぶがあらわれる。こぶについては，(1) 式の変曲点をしらべる事によつてその様子をみる事が出来る。変曲点は (8) 及び (3) 式より得られ，一般に 2, 4

又は6つ存在する*。特殊な場合として，奇数個の変曲点があらわれる事があり，これがこぶの出来る限界を与える。数値的に求めるには，(1) 式の3次導函数を 0 とおいた式

$$(3x-x^3)e^{-\frac{x^2}{2}}=\frac{A}{\sigma^4}(3t-t^3)e^{-\frac{t^2}{2}} \tag{12}$$

と (8) 及び (3) 式を連立方程式として解けばよい。ここでも t 及び σ を固定して考える。まず (8) 及び (12) 式より

$$x^3-\frac{1}{\sigma}\frac{(3t-t^3)}{t^2-1}-3x+\frac{1}{\sigma}\frac{(3t-t^3)}{t^2-1}=0$$

が得られ，これを解いて，3つの実根

$$\left.\begin{aligned} {}_1x&=2\sqrt{p}\cos\frac{\varphi}{3}+u\\ {}_2x&=-2\sqrt{p}\cos\frac{\pi-\varphi}{3}+u\\ {}_3x&=-2\sqrt{p}\cos\frac{\pi+\varphi}{3}+u \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

を得る。但し，

$$u=\frac{3t-t^3}{3\sigma(t^2-1)},\quad p=u^2+1,\quad q=u^3,\quad \cos\varphi=\frac{q}{p^{\frac{3}{2}}}$$

である。これ等の3つの実根のうち，$t>1$ では，${}_3x$ のみが重要である。d 及び A は

$$\left.\begin{aligned} d&={}_3x+t\sigma\\ A&=-\sigma^3\frac{({}_3x^2-1)}{(t^2-1)}e^{-\frac{1}{2}({}_3x^2-t^2)} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

によって求められる。d, σ 及び A の関係を図示すると Fig. 4 となる。曲線の右側がこぶの出来る領域である。

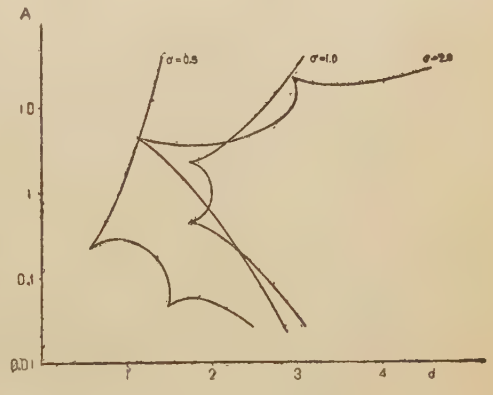


Fig. 4. Condition of parameters when the bump appears. Right parts of the curves are the domain of the distribution in which the bump appears.

極小点て切りはなされた部分についての平均

モードがはつきりと分離している時には，谷の所で左右を切りはなし，左右各部について，別々に平均を求める方法も考えられる**。右の部分の平均を m_r，左の部分の平均を m_l であらわすと，

$$m_r=\frac{\int_{x_2}^{\infty}xf(x)dx}{\int_{x_2}^{\infty}f(x)dx}$$

$$=\frac{\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{x_2^2}{2}}+\frac{A\sigma}{\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{(x_2-d)^2}{2\sigma^2}}+Ad\left[\frac{1}{2}+\phi\left(\frac{d-x_2}{\sigma}\right)\right]}{\left[\frac{1}{2}-\phi(x_2)\right]+A\left[\frac{1}{2}+\phi\left(\frac{d-x_2}{\sigma}\right)\right]}$$

---

* 2つの場合，分布型は monomodel で正規型に近く，2つの単位群を分離する事は困難。

6つの場合，$d\to 0$ $\sigma\to$ 大又は小（だいたい3以上又は1/3以下）となる場合にあらわれ，実際問題としてはあまり興味がない。

4つの場合，一方の裾にこぶのあらわれる場合に相当し，重要である。小さい方から3番目の変曲点が大きい方の平均の附近にあらわれる。

** 日本海区水産研究所山中一郎氏の提案による。

$$m_l=\frac{\int_{-\infty}^{x_2} x f(x)dx}{\int_{-\infty}^{x_2} f(x)dx}$$

$$=-\frac{\frac{1}{\sqrt{2t}}e^{-\frac{x_2^2}{2}}+\frac{A\sigma}{\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{(x_2-d)}{2\sigma^2}}-Ad\left[\frac{1}{2}-\phi\left(\frac{d-x_2}{\sigma}\right)\right]}{\left[\frac{1}{2}+\phi(x_2)\right]+A\left[\frac{1}{2}-\phi\left(\frac{d-x_2}{\sigma}\right)\right]}$$

但し,

$$\phi(x)\equiv\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^x e^{-\frac{x^2}{2}}dx$$

である。m_r を右側のモード x_3 と，m_l を左側のモード x_1 と，それぞれ対比させてみると，Table 2 の様になる。一般的にいつて，モードの位置の方が，部分についての平均より，真の値に近い。

Table 2. Mean values for right and left parts (m_r, m_l) which are divided at the minimum point x_2. Maximum points x_3 and x_1 are also shown to compare with m_r and m_l respectively.

A	σ / d	2.0				1.0				0.5			
		m_r	x_3	m_l	x_1	m_r	x_3	m_l	x_1	m_r	x_3	m_l	x_1
1.0		$d_0=3.24$				$d_0=2.00$				$d_0=1.62$			
	d_0	4.60	2.86	0.41	0.11	2.17	1.00	−0.17	1.00	1.41	1.56	−0.68	0.19
	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—	1.90	1.96	−0.35	0.00
	3.0	—	—	—	—	3.06	2.96	−0.06	0.04	2.97	2.99	−0.09	0.00
	4.0	4.70	4.00	0.19	0.07	4.02	4.00	−0.02	0.00	3.99	4.00	−0.02	0.00
0.5		$d_0=3.51$				$d_0=2.63$				$d_0=1.48$			
	d_0	4.89	3.17	0.30	0.05	3.13	2.17	0.18	0.05	1.24	1.33	−0.66	0.23
	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—	1.78	1.92	−0.27	0.00
	3.0	—	—	—	—	3.20	2.92	0.04	0.02	2.97	2.99	−0.07	0.00
	4.0	4.87	3.99	0.17	0.04	4.05	4.00	0.00	0.00	3.99	4.00	−0.01	0.00
0.25		$d_0=3.73$				$d_0=2.98$				$d_0=1.28$			
	d_0	5.13	3.41	0.19	0.02	3.52	2.59	0.14	0.01	1.13	0.85	−0.60	0.32
	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—	2.00	1.81	−0.15	0.00
	3.0	—	—	—	—	3.48	2.73	0.12	0.01	2.97	2.98	−0.04	0.00
	4.0	5.06	3.95	0.13	0.02	4.09	4.00	0.01	0.00	3.98	4.00	−0.01	0.00
0.125		$d_0=3.95$				$d_0=3.26$				$d_0=2.34$			
	d_0	5.39	3.65	0.11	0.01	3.84	2.92	0.09	0.00	2.52	1.99	−0.00	0.00
	3.0	—	—	—	—	—	—	—	—	3.00	2.96	−0.03	0.00
	4.0	5.31	3.86	0.10	0.01	4.16	4.00	0.02	0.00	3.98	4.00	−0.01	0.00

極小点 x_2 でわけられた左右の面積について見ると，Table 3 に示す様になる。モードの高さの比が，d が小さい時にもだいたい $d=\infty$ の時の値に近い（Table 1）のとくらべると，x_2 の左右の面積は，d がかなり大きくならなければ，著しく異つた値を与える事がわかる。

実際のデータについてモードを利用する場合には，モードが不安定な推定値である事に注意しなければならない。標本の大きさが小さい時には，主なモードの位置すらみわけにくいものである。m_r, m_l についても，左右を切りはなす点 x_2 の誤差によつて，同様の誤差がはいつてくる。x_2 の誤差が m_r や m_l にどの程度に影響するかは，m_r や m_l を x_2 で微分する事によつて見当づける事が出来る。微係数の値を計算し

Table 3. Areas of left and right parts of minium point x_2, and their ratio $\int_{x_2}^{\infty} f(x)dx / \int_{-\infty}^{x_2} f(x)d(x)$. All figures in the table regarding to the areas are multiplied by constant $1+A$.

A	σ / d	2.0			1.0			0.5		
		$\int_{-\infty}^{x_2} f(x)dx$	$\int_{x_2}^{\infty} f(x)dx$	Ratio	$\int_{-\infty}^{x_2} f(x)dx$	$\int_{x_2}^{\infty} f(x)dx$	Ratio	$\int_{-\infty}^{x_2} f(x)dx$	$\int_{x_2}^{\infty} f(x)dx$	Ratio
1.0		$d_0=3.24$			$d_0=2.00$			$d_0=1.62$		
	d_0	1.42	0.58	0.41	1.00	1.00	1.00	0.58	1.42	2.47
	2.0	—	—	—	—	—	—	0.80	1.20	1.49
	3.0	—	—	—	1.00	1.00	1.00	0.96	1.04	1.08
	4.0	1.20	0.80	0.67	1.00	1.00	1.00	0.99	1.01	1.01
	∞	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.5		$d_0=3.51$			$d_0=2.63$			$d_0=1.48$		
	d_0	1.22	0.29	0.23	1.15	0.35	0.31	0.59	0.91	1.54
	2.0	—	—	—	—	—	—	0.82	0.69	0.84
	3.0	—	—	—	1.04	0.46	0.44	0.92	0.53	0.54
	4.0	1.13	0.37	0.33	1.01	0.49	0.49	1.00	0.50	0.51
	∞	1.00	0.50	0.50	1.00	0.50	0.50	1.00	0.50	0.50
0.25		$d_0=3.73$			$d_0=2.98$			$d_0=1.28$		
	d_0	1.11	0.14	0.13	1.08	0.17	0.15	0.63	0.62	0.97
	2.0	—	—	—	—	—	—	0.93	0.32	0.34
	3.0	—	—	—	1.07	0.18	0.17	0.98	0.27	0.27
	4.0	1.08	0.17	0.16	1.01	0.24	0.24	1.00	0.25	0.25
	∞	1.00	0.25	0.25	1.00	0.25	0.25	1.00	0.25	0.25
0.125		$d_0=3.95$			$d_0=3.26$			$d_0=2.34$		
	d_0	1.06	0.07	0.07	1.04	0.08	0.08	1.01	0.12	0.12
	3.0	—	—	—	—	—	—	0.99	0.13	0.14
	4.0	1.05	0.08	0.07	1.01	0.12	0.12	1.00	0.13	0.13
	∞	1.00	0.125	0.125	1.00	0.125	0.125	1.00	0.125	0.125

てみると，m_r の方でもだいたい 60％以下*，m_l の方では，特に A の小さい時には 10％以下* となるので，一般に平均値は変動が少い事と考え合せて，標本誤差の観点からは，モードよりも部分についての平均の方がすぐれている様にみられる。標本誤差に関するくわしい吟味は今後の研究にゆずる事にする。

総　括

それぞれ正規分布をする単位群の混合した場合の分布の形を検討した。単位群の平均の差 d がある程度大きくなると，モードが二つにわかれ，モードの位置は d の増加とともに急速にそれぞれの平均に近づく。又モードの高さの比は，二群の混合比 A を標準偏差の比 σ で割つた値に近い。これらの事は，混合によつてできた分布を個々の単位群に分かつ手がかりとして，モードが重要な意義をもつている事を示している。分布の形が bimode となるためのパラメタの条件を求めた。

混合比 A が小さい時には，bimode となりにくいが，こぶの出来る事によつて異質のものの混在をたしかめる事が出来る。こぶの出来る条件を求めた。

* d が大になるにしたがつてさらに小さくなる。

極小点で分布を左右にわけた時の部分についての平均，左右の面積の比を計算し，これをモードの位置，高さの比と比較した。モードの方が偏りは少いが，標本誤差の観点からの検討が必要である。

文　献

1) H. J. Buchanan-Wollaston: "On the Selective Action of a Trawl Net, with some Remarks on Selective Action of Drift Nets", *Jurnal du Couseil* **2**, 343～355 (1927).

2) —— and W. C. Hodgson: "A New Method of Treating Frequency curves in Fishery Statistics, with some Results", *Jurnal du Conseil* **4**, 207～225 (1929).

3) ——: "The Selective Action of the Gelder Cod-End and that of other Cod-Ends Compared", *Jurnal du Conseil* **4**, 300～308 (1929).

4) A. C. Cohen, Jr.: "On Estimating the Mean and Standard Deviation of Truncated Normal Distributions", *Jour. Am. Stat. Assn.* **44**, 518～525 (1949).

5) 西海区水産研究所："東海・黄海における底魚資源の研究"，長崎，(1953).

6) Frank M. Sturtevant Jr., Lyle D. Calvin and Orlando Park: "The Analysis of Variation in a Natural Population of Lady Beetles", *Biometrics* **9**, 117 (1953).

7) 田中昌一："東海・東北海区で水揚されるカタクチイワシの体長組成—Ⅰ."，東海区水産研究所イワシ資源調査担当官会議資料 (1953) (1953 年 11 月水産学会秋季大会にて発表).

ヒトデ稚仔の適溫・適比重試驗

相良順一郎・猪野 峻
(東海区水産研究所)

The Optimum Temperature and Specific Gravity for Bipinnaria and Young of Japanese Starfish, *Asterias amurensis* Lütken

Jun, ichiro SAGARA and Takashi INO

Starfish (*Asterias amurensis*) made a sudden attack in large number on the coast of Tokyo Bay from October 1953 to March 1954 and devoured large quantities of clams (*Meretrix*, *Venerupis*, *Mactra* etc.)。

The experiment was desiged to find out the optimum temperature for the larvae (Bipinnaria) and the young of the starfish and the optimum specific gravity for the larvae. The larvae used in the experiment were obtained by artificial fertilization and reared in Tauchi's thermostat for 22 days from March to April 1954. Similary, the young of the starfishes (arm length 4-9mm), collected from sea bottom by dredge were reared in the same thermostat for 30 days form April to May. The larvae used in the exeriment dealing with the optimum specific gravity were reared in Petri dishes for 22 days from March to April. The results obtained were as follows :

1) The optimum temperature for Bipinnaria and young starfish is 5-20°C and 5-26°C respectivly (see Table 1 & 2).

2) The optimum specific gravity for the Bipinnaria is 1.011-1.026 (δ_{15}) (see Table 3 & 4).

During the seaon of high summer temperature, both young and adult starfish died in great numbers. This fact seems to prove that the range of temperature tolerance for both adult and young is similar. The upper limit of tolerance in the young starfish was found experimentally to be 26°C. It seems probable that the appearance of starfish in vast number in Tokyo Bay during the period from October 1953 to March 1954, was related to the unusually low temperatures which prevailed during the summer of 1953, which in turn, permitted the survival of the unusually large number of individuals.

緒　　言

ヒトデ (*Asterias*) の生物学的研究は，アメリカに於ては 1888 年以来の北部大西洋沿岸の養蛎場に於ける大害が動機となつて，分類，発生，生態等諸般に亘り多くの研究がなされているが，我国に於ては分類学的研究に限られ，生態に関する業績は寥々たるものである。 1953 年 10 月頃より東京湾沿岸の養貝場には，ヒトデ (*Asterias amurensis*) が大挙来襲し，爾後アサリ，ハマグリ等の貝類を喰害して漁業者に大被害を与えたが，その発生原因を究明し今後の被害対策を講ずる必要から，鋭意ヒトデの生態に関する研究を行つている。その産卵期については，1954 年 4 月の日本水産学会大会に於て既に報告したが (未発表) 本文ではヒトデ稚仔の適溫・適比重について実験し，得られた結果を報告して参考に供する次第である。

実　　験

1954 年 12 月 4 日受理　東海区水産研究所業績 B 第 185 号 (印刷費負担)

1. 幼生 (Bipinnaria) の適温範囲

幼生の適温範囲を知るために田内式恒温槽を使用して飼育し，その斃死状況を実験した。

a. 供試幼生並に方法

供試幼生は 1954 年 3 月 25 日羽田沖から採集したヒトデの雌雄を用いて同日 17 時 30 分人工受精を行い，発生して Bipinnaria になつたものを供試材料とした。この幼生を径 63 mm，高さ 150 mm の円筒形ガラス容器計 11 個に夫々清浄海水 150 cc (δ_{15}. 1.022) を盛つた飼育海水中に，各々 100 個躰づつ収容し，予め温度を調節した田内式恒温槽 11 区劃に設置した。その内最低温度の区劃は氷による冷却槽をそのまゝ用いた。実験期間は 3 月 29 日 19 時 20 分より 4 月 21 日 9 時 50 分までの間で，22 日間余 (542) 時間であつた。猶，培養した *Monas sp.* の濃厚液を 3 cc づつ餌料として投入した。実験期間中，換水は行わなかつた。

b. 結 果

実験の結果を第 1 表に示した。

Table 1. Optimum temperature range for Bipinnaria.

Aquarium No. / Mean Temp. / Date	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	°C 31.3	°C 27.9	°C 24.9	°C 22.0	°C 19.5	°C 17.0	°C 14.3	°C 11.9	°C 9.0	°C 5.6	°C 0.6
March. 29.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
30.	−	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
April. 5.	−	−	+	+	+	+	+	+	+	+	+
7.	−	−	+*	+*	+	+	+	+	+	+	−
8.	−	−	−	−	+	+	+	+	+	+	−
19.	−	−	−	−	+	+	+	+*	+	+	−
21.	−	−	−	−	−	−	−	+*	+	+	−

+…Alive. −…Dead.

* Many individuals died and serviving individuals became smaller than the original body length.

Note : The larvae in 14.3—19.5°C (Aquarium No. 5—7) died after 21 days. But the other larvae in 14.0—15.7°C lived for 40 days. Therefor, it is belived that the larvae died for some cause other than temperature. Consequently, the optimum temperature for larvae (Bipinnaria) is 5—20°C.

即ち，高温の No. 1 中の区劃の幼生は最初の調査 (15 時間後) で既に分解しており，幼生は見られなかつた (平均水温 31.3°C.)。No. 2 の区劃のものは 6 日余にして斃死し (平均水温 27.9°C.)，No. 3 のものは 8 日余で殆んど斃死し，生き残つたものは体が小さくなり，9 日余で全部斃死している (平均水温 24.9°C.)。No. 4 のものは No. 3 と全く同様で，9 日余で同じく全滅した (平均水温 22.0°C.)。No. 1 から No. 4 までの間，即 22.0°C 以上の水温であると，幼生は容器の底に沈み，游泳しているものは全く見られない。これに対して No. 5～No. 10 の区劃の幼生は約 21 日間，異常なく容器の中を自由に游泳していた (平均水温 19.5～5.6°C.)。その後 2 日目に，急に No. 5～No. 7 の区劃の幼生全部と No. 8 の区劃の幼生の一部が斃死し，生き残つた個体の体が小さくなつたので，斃死率，成長等を知るために直ちに実験を終了した。

No. 8 区劃の幼生の中，生存していたものは 40 個躰で，その体長は 160～190 μ の範囲で，体は実験を始めた当時より遙かに小さくなつていた (平均水温 11.9°C.)。No. 9 区劃の生存個躰数は 96 ケで，体長範囲は 250～470 μ であり，No. 10 区劃の生存個躰数は 77 ケで，体長範囲は 270～470 μ であつた。始めに容器の中に入れた幼生の数は 100 ケであるので，斃死率は夫々 60, 4, 23 % となる。

No. 11 区劃の冷却槽に入れた幼生は，No. 1～No. 4 区劃に入れたものと全く同様に直に器底に沈み，8 日間生存していたが全滅した (平均水温 0.6°C.)。

以上の結果から，No. 5～No. 10 区劃に入れた幼生は，約 21 日間は異常が認められず自由に游泳していたので，又供試した以外の残りの幼生が水温 14.0～15.7°C に於て 40 日間生存していたことから，No. 5～No. 7 区劃の幼生は 21 日間後に於て斃死はしたが（平均水温 19.5～14.3°C.），それは水温以外の何等から原因で斃死したのではないかと考えられ，従つて幼生の適温範囲は 5～20°C と見做してよいと思われる。

猶，*Monas sp.* による餌料効果については，今回の実験の範囲内では明確でなかつた。

2. 稚ヒトデの適温範囲

幼生と同様に田内式恒温槽を使用して飼育し，その斃死状況を実験した。

a. 供試稚ヒトデ並に方法

供試稚ヒトデは 4 月 13 日千葉県浦安地先の水深 2 ～ 4 尋の沖で，コマセ網により採集した腕長 4～9 mm のものを用いた。方法は幼生の適温実験と殆ど同様で，この稚ヒトデを底径 65 mm，高さ 125 mm，口径 57 mm の広口瓶計 11 個に夫々清浄海水 100 cc (δ_{15}. 1.022)と，餌料として *Skeletonema* 培養海水 100cc 計 200cc を盛り，その中に各々 2 個躰づつ収容し，田内式恒温槽に設置した。実験期間は 4 月 15 日 17 時 30 分より 5 月 16 日 14 時までの間で，1 ケ月（740 時間）である。実験期間中，換水は行わなかつた。

b. 結 果

実験の結果を第 2 表に示した。

Table 2. Optimum temperature range for young starfish

Aquarium No. / Dete / Mean Temp.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	°C 32.0	°C 29.0	°C 26.2	°C 23.5	°C 21.0	°C 18.5	°C 16.0	°C 13.4	°C 10.5	°C 7.2	°C 1.1
April. 15.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
16.	−	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
19.	−	−	+	+	+	+	+	+	+	+	+
21.	−	−	+*	+	+	+	+	+	+	+	+
May. 10.	−	−	+	+	+	+	+*	+	+	+	−
16.	−	−	+	+	+	+	+	+	+	+	−

+…Alive　　−…Dead
* One individual died.

即ち，高温の No. 1 区劃の稚ヒトデは最初の調査（17 時間後）で既に斃死して居り（平均水温 32.0°C），No. 2 区劃のものは約 4 日後に斃死し（平均水温 29.0°C.），No. 1, 2 区劃ともに，体は殆ど分解して炭酸石灰の結晶が白く残つている程度であつた。No. 3 区劃のものは，1 個体は 5 日余にして死んだが，他の 1 個躰は健全で実験期間中生存していた（平均水温 26.2°C.）。No. 4～No. 10 区劃の内，No. 7 区劃（平均水温 16.0°C.）の 1 個躰が斃死したゞけで，他は健全で実験終了まで生存していた（平均水温 23.5～7.2 °C.）。No. 11 区劃のものは器底に沈んだまゝ上層に浮い上ることなく，20日間余生存した後に斃死した。

以上の結果から，No. 3 区劃のものは 1 個躰が斃死しているが，他の 1 個躰は健全であるので，又実際に稚ヒトデは夏の高水温に耐えていることから，適温の上限は 26°C. と考えてよいと思われる。実験による下限は 7.2°C であるが，幼生の下限は 5°C であり，稚ヒトデは幼生よりも温度に対する抵抗性が強いので，一応下限を 5°C. として，稚ヒトデの適温範囲は 5～26°C. であると考えて良かろう。

猶，*Skeletonema* の稚ヒトデに対する餌料効果は始めから疑わしいのであるが，暗中模索的に試みた。その結果，必ずしも体長の減少したものゝみを認めず，飼育期間中に多少共成長を認めた個躰のあつたことは，多少の餌料価値を認めても良いことを裏書するのではあるまいか？

3. 幼生の適比重範囲

幼生の適比重を知るために，各種比重の海水を作つて幼生を飼育し，その斃死状況を実験した。

a. 供試幼生並に方法

供試幼生は適温実験に用いた幼生と全く同一である。この幼生を，径 90 mm，高さ 20 mm 蓋付きシャーレに，各種比重の飼育海水 20 cc. を盛つたその中に収容した。上記海水の調整法は，夫々一度濾過し煮沸した天然海水（*Cl*. 16.44‰.）並に同じ天然海水に岩塩を加えた海水（*Cl*. 38.72‰.）を，$^{n}/_{10}$ $NaHCO_3$ を加えて pH 7.3 に緩衝した蒸溜水で稀釈し，海水 18cc.＋蒸溜水 2cc. を 90 %海水とし，以下同様にして 10 %迄の海水を作つた。幼生は 3 月 29 日 18 時 *Cl*. 16.44 ‰ の海水より各々 50 個づゝ，夫々の比重の海水に移して実験を始め，4 月 21 日 12 時終了した。実験期間は 22 日余（545 時間）で，室温は 14.0～20.5°C. であつた。実験期間中，換水は行わなかつた。

b. 結 果

実験の結果を第 3, 4 表に示した。

Table 3. Range of optimum specific gravity for Bipinnaria (Original S.W. *Cl*. 16.44‰)

Conc. of sample S.W* / Date \ Specific gravity	100%	90%	80%	70%	60%	50%	40%	30%	20%	10%
	1.022	1.020	1.018	1.015	1.013	1.011	1.009	1.007	1.004	1.002
March. 29.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
(2 hrs. after) 29.	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−
April. 1.	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−
21.	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−

+…Alive　　−…Dead

* Diluted in volume With buffered distilled water

Room temperature 14.0—20.5°C.

Table4. Range of optimum specific gracity for Bipinnaria (Original S.W. *Cl*. 38.72 ‰ concentrated with rock salt)

Conc. of sample S.W* / Date \ Specific gravity	100%	90%	80%	70%	60%	50%	40%	30%	20%	10%
	1.045	1.040	1.036	1.031	1.026	1.022	1.017	1.012	1.008	1.003
March. 29.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
(2 hrs. after) 29.	−	−	−	+	+	+	+	+	−	−
30.	−	−	−	+	+	+	+	+	−	−
April. 3.	−	−	−	+**	+	+	+	+	−	−
21.	−	−	−	+**	+	+	+	+	−	−

+…Alive　　−…Dead

* Diluted in volume with buffered distilled water.

** Many individuals died and serviving individuals became smaller than the original body length.

Room temperature 14.0—20.5°C.

即ち，夫々の比重の海水に移してから 2 時間後に於て，第 3 表の *Cl*. 16.44 ‰. の稀釈海水中では，比重（δ_{15}）1.009 以下の海水に移された幼生全部が体組織に異状を来し斃死した。比重 1.011 以上のものには異状が認められず游泳していた。

第 4 表の *Cl*. 16.44 ‰. の海水に岩塩を加えて *Cl*. 38.72 ‰. の海水を稀釈したものでは，同じく 2 時間後の調査で，比重 1.036 以上と 1.008 以下の海水に移された幼生全部が斃死し，1.031 のものは幼生は運動が極めて不活潑であつた。1.026～1.012 の間の比重では，幼生は異状が認められず游泳していた。

第 3 表の比重 1.011 の海水中の幼生は，約 3 日後に斃死するものが少しあらわれたが，その後は変りなく，実験終了までの 22 日間余生存していた。

第 4 表の比重 1.031 海水中の幼生は，24 時間後斃死するものがあらわれ，4 日余後の観察では，生き残

つている幼生は体が小さくなり，普通の大いさ，形のものは認められず，実験終了日に於ても同様であつた。

即ち，第3表に於ては比重 1.011～1.026 の範囲の海水中の幼生が，第4表に於ては比重 1.022～1.026 の範囲の幼生が異状が認められなかつた。従つて幼生の適比重は 1.011～1.026 の範囲と考えられる。

論　　議

東京湾に於けるヒトデについては，牧（1915），平坂（1917），長峰（1930）が夫々の報告の中で一部ふれているが，牧（1915）は，ヒトデは東京湾沿岸に産し，概して浦安沿岸より千葉県下の沿岸に多く発生し，その害も甚だしく，ヒトデの群が来襲して養殖場の貝類を全滅させることが屢あると述べている。従つて以前からヒトデが屢貝類に大被害を与えていたことは確かな事であるが，又今までの種類が *A. amurensis* であるかないか分らないが，今回の様な大規模な来襲は，古老の言によつても極めて稀れの事であるらしい。大量出現して猖獗を極めたヒトデも，1954 年8月に入つてから沿岸近くで大量に斃死し，アカガイの桁網業者が腐敗したヒトデが網に入り悪臭に悩まされたということを聞いたが，著者達も漁場に於てかゝる個体を多数採集し，その事実を確認した。

今回の適温実験に供試したヒトデは Bipinnaria 或は稚ヒトデであるが，その結果適温範囲は夫々 5～20°C，5～26°C. であることが分つた。今回親ヒトデ，稚ヒトデが共に夏期の高水温期に斃死したことから判断すると，親ヒトデも大体同じ様な傾向をもつものと推察される。又比較的高水温に弱いことから考察すると大量出現の一因としては，昨年夏の異常低水温により夏期の斃死が少く，残存率を多くしていたであらうということも挙げられよう。

本種が北方型の *Asterias amurensis amurensis* か，南方型の *Asterias amurensis versicolar* かは，被害が惹起された当初から議論された所で，未だ多少の疑問が残されているが，この点は単に形態学的観察からのみならず生態学的研究をも基礎として解決されねばならぬ所である。この意味でこの結果は，本種を *A. amurensis amurensis* らしいという結論に導く資料になるかもしれない。

筆を擱くに当り，本研究上重要な示唆を賜つた富山大学教授林良二博士並びに海水の塩分検定について御協力を頂いた本所深井麟之助技官に対し深甚なる謝意を表する。

文　　献

1) J. L. Baughman : "Technological Studies of the Starfish", Fish. and Wildlife Service. U.S. Dep. Interior. Fishery Leaflet 391, pp. 1—47. (1951).
2) 平坂恭介：'浅海利用調査報告第一報東京湾"，農商務省水産局，pp. 1～99. (1917).
3) 牧　義男：'東京湾に於けるあさりばかがひの養殖"，水産研究誌 Vol. 10, No. 1, pp. 6～34. (1915).
4) A.D. Mead : "The Natural History of the Star-Fish", Bull. U.S. Fish. Comm. Vol. 19, pp. 203—224. (1901).
5) 長峰千山：'害敵による養殖介類の被害とその食害試験"，千葉水試報告，昭和5年度，pp. 37～41 (1930).

The Food of the Mackerel Taken near Ôshima Island in 1953

Hideaki TAKANO
(Tôkai Regional Fisheries Research Laboratory)

Since April, 1953, studies on the Japanese mackerels, *Pneumatophorus japonicus* (HOUTTUYN) and *P. tapeinocephalus* (BLEEKER), have been carried out at the Tôkai Regional Fisheries Research Laboratory. The present writer has examined the food, and found many pelagic animals and plants in the stomachs of the fishes. The composition of food organisms was not consistent but varied with age, time and place where mackerels had been caught. The stomach usually contained varied organisms, but it was often recognized that some species of organisms was predominating markedly in number.

The materials used are the stomach contents of *P. japonicus* caught by the bottom gill net near the coast of Habu Village (34°40.8′N, 139°26.7′E), Ôshima Island, one of the Izu Islands, at three times in May and July, 1953. It is presumed from the observation on their otoliths undertaken by Mr. E. YOSHIHARA (Tôkai Regional Fisheries Research Laboratory) that the mackerel schools consisted mainly of four and five year classes. The size, sex, weight of the mackerel are shown in Table 1.

The stomach contents preserved in 5 % formalin were weighed (Table 1) and their specific composition was examined. The maximum wet weight, 41.6 g, among the three groups was met with of a fish caught on May 9, 1953. Needless to say,

Table 1. Record of fish groups examined.

Group	Date of catching	Number of fish examined	Fork length (cm)			Body weight (g)			Wet weight of stomach contents (g)		
			max.	mean	min.	max.	mean	min.	max.	mean	min.
A	May 9, '53	10 (♀6, ♂4)	40.0	37.1	33.2	820	695	580	41.6	25.0	6.1
B	May 10, '53	10 (♀6, ♂4)	39.6	37.7	36.0	800	681	570	27.0	12.3	5.0
C	July 21, '53	48 (♀31, ♂10, ?7)	41.8	38.4	33.4	970	692	490	24.1	5.6	0.7

the recognition of presence was made by the remaining parts of food organisms as many individuals in the stomachs were more or less damaged. Table 2 shows the frequency of the sample in which each kind of animals was included, with the highest number of individuals picked up from a sample.

The sixty eight samples showed a similar characteristic on the whole. For the mysid, *Gastrosaccus vulgaris* NAKAZAWA (1910) was found in all samples, and a number of the individuals constituted the majority of the samples. Many sorts of crustaceans and others, *e.g.*, larvae of decapods, amphipods, calyconects, tunicates,

Received Nov. 24, 1954.
Contribution B No. 183, from the Tôkai Regional Fisheries Research Laboratory.

Table 2. Frequency of the sample in which each kind of animals was included. The number in parentheses shows the highest individual number of the kind picked up from a sample.

	Group	A	B	C
	Number of stomach analyzed	10	10	48
Crustacea	*Gastrosaccus vulgaris* NAKAZAWA	10 (2400)	10 (1500)	48 (800)
	Euphausiacea	—	—	4 (12)
	Decapoda (adult and larva)	3 (2)	1 (1)	5 (2)
	Amphipoda	10 (13)	2 (1)	5 (3)
	Isopoda	2 (11)	—	8 (30)
	Ostracoda	—	—	3 (3)
	Eucopepoda	4 (3)	—	1 (1)
	Branchiura (larva)	—	—	1 (1)
	Tubulario-anthomedusae	1 (1 colony)	—	—
	Calyconecta	4 (1)	2 (1)	5 (1)
	Polychaeta	1 (1)	—	—
	Tunicata	6 (13)	1 (5)	11 (11)
	Cephalopoda (larva)	1 (1)	—	1 (1)
	Fish young	4 (4)	4 (2)	14 (8)
	Fish egg	2 (2)	—	—

young fishes, were involved, but they did not show such dominance as the mysid often did. Other species of mysids were absent in the material.

Species of euphausiids were found only in four samples of Group C (*cf.* Table 1 and 2). Decapods, which were mostly of larval stage, amphipods, calyconects, and tunicates, were present in all groups, and the last named appeared in considerable numbers. Among amphipods, *Hyperia* spp. occurred dominatingly in Group A. Isopods were found in Group A and Group C; the former group contained only *Aegathoa oculata* SAY, but *Cleantis planicauda* (BENEDICT) was predominating over it in the latter group. Copepods were rarely observed, and phytoplankton were not notable in the materials. Some number of fish youngs existed in all groups. Among them, *Trachurus japonicus* (TEMM. & SCHL.) was found in all groups. Species of Myctophidae were found in Group A (1 individual), and in Group C up to 8 individuals of myctophids in a stomach. The animal species which have hitherto been identified are listed in Table 3.

Table 3. List of animal species found in the samples.

	CRUSTACEA
Mysidacea :	*Gastrosaccus vulgaris* NAKAZAWA
Euphausiacea :	*Euphausia pacifica* HANSEN*
Decapoda :	*Lucifer reynaudii* MILNE-EDWARDS
Amphipoda :	*Oxycephalus porcellus* CLAUS
	Phronima pacifica STREETS
	Hyperia sibaginis STEBBING
Isopoda :	*Aegathoa oculata* SAY
	Cleantis planicauda (BENEDICT)
Copepoda :	*Calanus helgolandicus* (CLAUS)
	Eucalanus subcrassus GIESBRECHT
	HYDROZOA
Calyconecta :	*Diphyes appendiculata* ESCHS.
	TUNICATA
Ascidiacea :	*Pyrosoma atlanticum* PÉRON
Thaliacea :	*Salpa* spp.
	FISH YOUNG**
	Trachurus japonicus (TEMM. & SCHL.)
	Engraulis japonicus TEMM. & SCHL.
	Sardinops melanosticta (TEMM. & SCHL.)
	Polyipnus sp.
	Myctophidae spp.
	Blenniidae sp.

* Identified by Mr. Y. KOMAKI.
** Identified by Dr. T. ABE.

It has been emphasized by many authors that planktonic crustaceans are more important as the food of mackerels exceeding fish youngs, phytoplankton, etc. For instance, on the Atlantic mackerel (*Scomber scombrus* L.), BULLEN (1908) observed in the Bristol Channel and the English Channel, NILSSON (1914) in Swedish waters, BIGELOW and WELSH (1925) in the Gulf of Maine, STEVEN (1949) in the waters near Plymouth and the Celtic Sea, and SETTE (1950) on the Atlantic coast of North America, that the mackerel feeds chiefly on crustaceans. As for Japanese mackerels, similar tendency was recognized by many authors in the neighbouring waters of Korea and the Japan Sea, recording such crustaceans as the amphipod, *Parathemisto oblivia*, the euphausiid, *Euphausia pellucida* (KAKIMOTO, 1932, Hyôgo-ken Fisheries Experimental Station, 1934 and 1935), and the euphausiid, *Euphausia pacifica* HANSEN (NAKAI, 1942) to be the most important food, but the writer has not been able to find any available paper dealing with the stomach contents of the mackerels of the Pacific coast of Japan.

The results of the present investigation, which are probably the first information from the Pacific side, also support the importance of crustaceans as the food of the fish. It is further inferred that the considerable number of the mysid, *Gastrosaccus vulgaris*, swarmed in the coastal waters of Ôshima Island in the summer. However, it is not certain whether the event is a yearly local characteristic or not.

The writer is greatly indebted to Dr. Tokiharu ABE (Tôkai Regional Fisheries Research Laboratory) for his invaluable advice and encouragement, to Mr. Masaharu

IGARASHI (Ôshima Branch of the Tôkyô-to Fisheries Experimental Station) for aid in collecting the materials, and to Mr. Yûzô KOMAKI (Faculty of Agriculture, Tôkyô University) for identifying a part of the species included. Thanks are also due to the members of the Mackerel Resources Division of the Tôkai Regional Fisheries Research Laboratory for cooperation with the writer.

References

BIGELOW, H. B., and WELSH, W. W., 1925: Fishes of the Gulf of Maine. Bull. Bur. Fish., U.S. Dept. Commerce, vol. 40, pt. 1, 567 pp., 273 figs.

BULLEN, G. E., 1908: Plankton studies in relation to the western mackerel fishery. Jour. Mar. Biol. Assoc., vol. 8, no. 3, pp. 269—302, pls. 18—23.

Hyôgo-ken Fisheries Experimental Station, 1934 and 1935: Kita nihonkai saba haenawa-gyogyôshiken. In Japanese. Hyôgo-ken Suisan Shikenjô Hô, no. 41, pp. 3—4; no. 42, pp. 1—4; no. 43, pp. 1—2; no. 54, pp. 1—2; no. 55, pp. 1—2.

KAKIMOTO, H., 1932: Shôwa 6 nendo saba nagashiami-gyogyôshiken no keika ni tsuite. In Japanese. Zenranandô Suisan Shikenjô Hôkoku, no. 5, pp. 27—31.

NAKAI, Z., 1942: The chemical composition, volume, weight and size of the important marine plankton. In Japanese with English abstract. Jour. Oceanogr. Soc. Jap., vol. 1, nos. 1—2, pp. 45—55.

NAKAZAWA, K., 1910: Notes on Japanese Schizopoda. Annot. Zool. Jap., vol. 7, pp. 247—261, pl. 8.

NILSSON, D., 1914: A contribution to the biology of the mackerel. Investigations in Swedish waters. Publ. Circ., Cons. Perm. Intern. Exp. Mer, no. 69, 67 pp.

SETTE, O. E., 1950: Biology of the Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*) of North America. Part II. Migrations and habits. Bull. Fish and Wildlife Serv., U. S. Dept. Interior, vol. 51, pp. 251—358.

STEVEN, G. A., 1949: Contributions to the biology of the mackerel, *Scomber scombrus* L. II. A study of the fishery in the south west of England, with special reference to spawning, feeding and 'fishermen's signs'. Jour. Mar. Biol. Assoc., vol. 28, no. 3, pp. 555—581.

鈎にかかつた魚の引きの強さについて（豫報）

小　池　　篤
（東京水産大学）

The Pulling Force of Crucian carp by the Fish-hook

Atushi KOIKE

Crucian carp hooked at upper jaw was drawn by gus line at constant speed, and the tension of gut line was recorded by means of the apparatus illustrated in Fig. 1. Fig. 2 shows two examples of the records. Fig. 3 shows the magnitude of primary peak of pulling force in relation to the time interval between the primary and the succeeding secondary peaks, and we see that the speed of drawing and magnitude of primary peak have no influence on the time interval. Fig. 4 shows the magnitude of primary peak related to the body weight of fish, and we see that the magnitude of primary peak have influenced by the body weight of fish and the speed of drawing. Thus, it is concluded that both the primary and succeeding secondary peak are resulted by the action of fish.

魚が網に衝突したり，鈎にかかつた場合どの位の力が網または釣絲に仂らくかという実験は従来あまり行われていないようである。

著者は従来経験によつて定められた釣絲の太さの合理性を吟味すると共に，魚が出し得る力を知る目的でこの実験を行つた。大島[1]は先に一本鈎を目標に数種の海産魚について静止した釣鈎につけた餌に喰いついたばあいと，魚の上顎に釣鈎をかけて放したばあいとについて魚が釣絲をひく力を細密に測定した。筆者はこれに対して曳縄を目標とするので釣鈎をフナ(*Carasius aumlatus* (Linné) の上顎にかけて水槽(150cm×100cm×35cm 内面白ペンキ塗り) 中に放し釣絲を Fig. 1 に示す装置を用いて一定速度でまきとり釣絲

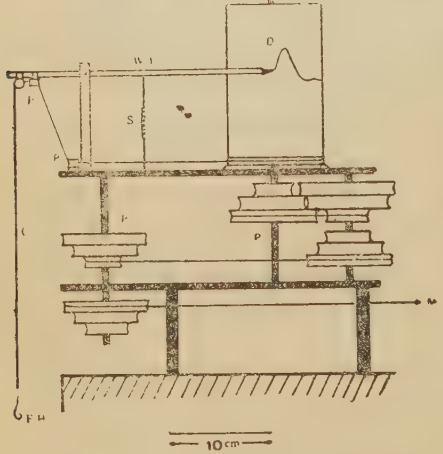


Fig. 1. The recording apparatus of the pulling force of Crusian carp by fish-hook. G : Gut line. 109cm long. FH: Fish-hook. D : Drum. P : Pulley. S : Spring. wL : Writing lever. M : Motor $^1/_{20}HP$.

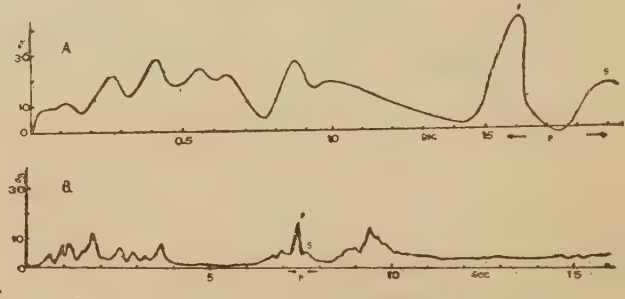


Fig. 2. Two examples of records of pulling force.
A). Body weight of Crusian carp : 25 g. drawing speed 15cm/sec.: Temperature of water 17.1°C.
B). Body weight of Crusian carp : 40 g. drawing speed 1.8cm/sec.: Temperature of water 17.5°C.
F : Primary peak of pulling force. S: Succeeding secondary peak. P: Time interval.

1954 年 7 月 7 日受理

にかかる張力を自記させた。Fig. 2 に記録を例示する。釣絲を 15cm/sec, 6.8cm/sec, 5.8cm/sec, 2.9cm/sec, 1.8cm/sec 及び 0cm/sec の速さで 29cm だけまきとつた。実験尾数は各実験とも 15 尾であるが 5.8 cm/sec のばあい 14 尾 6.8cm/sec のばあい 13 尾でなお対象のばあいは 33 尾であつた。1度使用した魚は2日位休ませて再び使用した。水温は 17.°5C～8°C であつた。

この実験では釣絲の張力を測定するのにバネを使つたので記録から魚の引きを知るためにはバネの固有振動を考慮する必要がある。

記録の上で突然起つた張力の最高の山とそれにつづいて起つた稍と低い張力の山との時間を測ると Fig 3

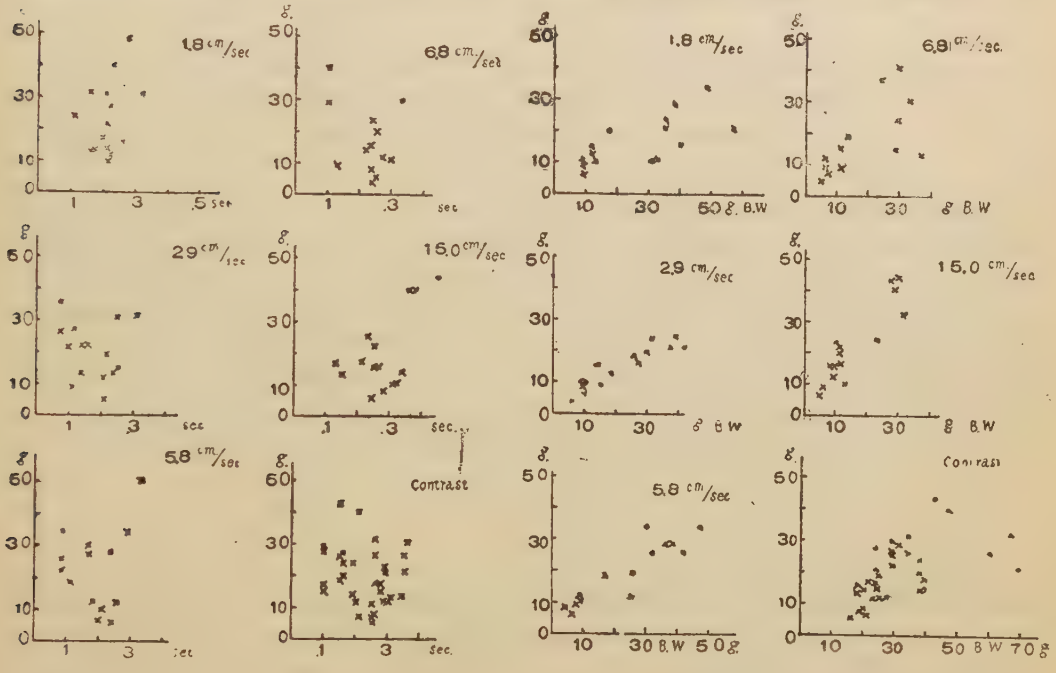


Fig. 3 The time interval between the primary and the succeeding secondary peak in relation to the primary peak of pulling force.

Fig. 4 Shows the magnitude of primary peak of pulling force of fish related to the body weight of fish.

に見る様に第1の山の高さにも，釣絲を捲きとる速さにも目立つた関係を持たない。もしかりに第1の山は突然魚に引張られておこつたのだが第2の山はバネの弾性でおこつたものならば当然この間隔が魚の大さに関係する筈だから，魚が大きい程第1の山が高いと云う事であればこゝに測つた間隔は魚が力を出す間隔とみてよい。そこで張力の最高の山と魚の体重との関係をプロットして見ると Fig. 4 に見るように両者はほぼ正比例するが捲きとりが速い程大きい力がでている。ただこの実験で用いたスプリングは 40 g の負荷で 5 cm 伸びるものであつたために，スプリングの固有振動の周期が 40 g の引きのばあいに $2\tau\sqrt{\frac{40}{8\times980}} \fallingdotseq .44$ sec で 10 g のばあいに，.22 sec であつて魚が力を出す場合の間隔（.1～.4 sec）に近いからスプリングの固有振動が記録中に混在していないことをこの実験で保証できない。

終りに御稿閲並びに御指示を頂きました田内博士及び御助云を頂きました神田講師，テンションメーター作製に御協力を頂きました水産庁漁船研究室の草間技官に深謝する。

文　献

1) 大島泰雄：日本水産学会誌，19，4.（1953）.

工場廃水の淨化方法に関する研究—I.

酸添加処理によるアルカリパルプ廃液の除毒方法

河辺克巳・富山哲夫
（福岡県福岡水産試験場） （九大農学部水産化学第一教室）

Studies on Purification of Industrial Waste—I.

Detoxication of alkali pulp waste by an acid treatment

Katsumi KAWABE and Tetuo TOMIYAMA

A study has been made of purifying the alkali pulp waste liquor by treatment with chemicals. It has been shown that aluminium sulfate can remove effectively the oxidizable matters with the increase of its concentration. The removal of oxidizable matters can also be achieved without aluminium sulfate by the addition of enough hydrochloric acid as to bring pH of the waste liquor to 4～5 (Fig. 1.). The extent of removal was increased with lowering pH value and raising temperature of the waste liquor (Figs. 3 and 4). In order to estimate the amount of acid required for purification of the waste, the titration curve has been made (Fig. 2). The determination has also been made of the change in color intensity during the titration with hydrochloric acid (Fig 5).

I. 緒 言

製紙工場廃水の内で最も毒性が強いと考えられるのはパルプ廃液であつて，この種廃液の毒性については従来次のような研究がある。（1） 流出短繊維が受水区域の底床に沈積して魚類の産卵或いは餌料の場を悪化させ，また同時に沈降堆積する他の有機物質と共に嫌気性細菌の繁殖を助長し，その嫌気的生産物であるメタンガス，炭酸ガスなどが水質を悪化させる[1]，（2） 蒸解の際使用する硫化ソーダが廃液中で種々の形となつて毒性を示す[2)4)]，（3） 特にクラフト並びにアルカリパルプ廃液に含まれる多量の苛性ソーダによつて受水区域の pH が上昇する[2]，（4） 多量の有機物を含有し，その分解に伴つて起る水中溶存酸素の欠乏，硫化水素の二次的発生[1)3)]が起る，（5） 廃液の高度の着色に対する魚類の嫌忌性[3]，更に（6）コロイド物質の主成分と考えられる樹脂酸その他の有機物がもつている一次性毒物[4)5)]，——などが指摘されている。

またこのような毒性を持つ廃液の処理又は廃液中の薬品の回収についての研究も多数行われている。しかし，薬品の回収には設備費に多額の費用を要し，この研究で対象としているような小工場では困難な場合が多く，このような工場では特に簡単な設備と方法とで毒性を除去することが望まれる。そこで効果的な方法として報告されている処理方法の主なものを文献から拾つてみると次のようになる。（1） 廃液を稀釈後空気を吹込んで自然酸化を促進し，或いは更に下水等を混入して好気性細菌の繁殖を助け，廃液の生物化学的酸素要求量を減少させる方法[6)~9)]，（2） 活性珪酸塩或いはこれと硫酸添加を併用した時凝集するコロイド物質を濾過又は沈澱させ，B.O.D. の減少を図る方法[8)~10)]，（3） 石灰，硫酸アルミナ，過塩化鉄，硫酸マグネシウム等の金属塩類を加えた時生ずる凝固物を沈降させ，或いは廃液に酸添加して pH を下げる前処理とこれらを併用する方法[11)~13)]，（4） 直接酸を添加した後長時間沈澱池に放置し，又は濾過する方法[11) 12)]，（5） 或いはこれ等の方法を組合せて行う方法——などがある。

1954 年 7 月 2 日受理

これ等の方法が処理の対象としているのは，主として浮遊物質並びに多量の有機物質及び硫化物であつて，これ等の減少率から処理効果を判定している。

本研究では福岡県斉藤紙業 K.K. のアルカリパルプ廃液を試料とし，上記の処理方法の二，三を検討し，更に酸添加のみによる処理方法を種々の観点から検討したところ，この方法により最初述べた諸毒性の大部分が除去され，また追つて報告するような一次的有機性毒物の除去も可能な事がわかり，実用化についての可能性も認められたので，その方法並びに結果を報告する。

Ⅱ. 実験結果及び考察

本実験の試料は前記の工場に於て，亜硫酸法で未蒸解のノットを原料とし，加圧アルカリ蒸解した時のパルプ廃液である。その主な分析値を Table 1. に示す。

Table 1. Analytical data of sample tested.

Dry matter	4.42 %
Ash	1.25 %
Oxygen consumed from $KMnO_4$	28,300 cc. 0.1N $KMnO_4$/1.
Iodine consumed	5,200 cc. 0.1N I/1.
Color	Blackish brown
Odour	Terpen-like
pH	>11.5

1. $Al_2(SO_4)_3$ 添加の効果

廃液 100cc. に対し 10 % 硫酸アルミナの添加量を変えた場合，或いは添加量を 8 cc. とし pH を調節した場合について沈澱の分離模様，濾液のヨード消費量をみた結果を Table 2, 3 及び 4 に示した。こゝにヨード消費量は次の如く定量したものである。10 倍稀釈の試水 10 cc を三角コルベンにとり，20 % NaOH 1 cc. 及び

Table 2. Removal of organic matter by addition of aluminium sulfate.

Sample	10 % $Al_2(SO_4)_3$ 18 H_2O added (cc./100 cc.)	pH	Seperation of precipitate	Filtrate	
				Iodine cons. (cc. 0.1 N Iodine/cc.)	Decrease in oxidizable matter (%)
1	0	11.5	−	5.50	0
2	2	9.2	−	5.42	0.4
3	4	9.0	−	5.00	7.9
4	6	8.4	−	5.10	4.6
5	8	6.8	±	3.08	43.6
6	10	5.4	+	1.47	73.2
7	12	4.8	++	0.97	82.2

Table 3. Effect of pH on removal of organic matter with aluminium sulfate.

Sample	10 % $Al_2(SO_4)_3$ 18 H_2O added (cc./100 cc.)	Acid or alkali added (cc./100 cc.)	pH	Decrease in oxidizable matter (%)	Precipitation
1	8	20 % NaOH 0.4	10.0	44.5	Colloidal
2	8	〃 〃 0.2	8.5	37.6	
3	8	None	6.8	43.8	Jelley-like
4	8	36 % H_2SO_4 0.2	6.2	63.0	Filtrable

0.1 N ヨード 10 cc. を加えてよく振盪し，室温に 40 分放置した後 10 % KI 1 cc. と 20 % H_2SO_4 1.5 cc. とを加えた時遊離したヨードを 0.1 N ハイポで滴定し，盲検値との差を以てヨード消費量とした。なお，本定量法によるヨード消費量と過マンガン酸カリ消費量とからそれぞれ酸添加処理前後に於ける処理率を計算比較したところ，後者が約 10 % 大であつた。

Table 4. Effect of adjusting pH on flocculation of organic matter.

Sample	10 % $Al_2(SO_4)_3$ 18 H_2O added (cc./100 cc.)	36 % H_2SO_4 added (cc.)	pH	Precipitation	Sepertion of ppt. after 1 day
1	8	0	6.8	+	−
2	8	0.06	6.7	++	−
3	8	0.12	6.5	++	+
4	8	0.18	6.3	++	+
5	8	0.24	6.2	++	+
6	8	0.30	6.0	++	+
7	8	0.40	5.4	++	+

Table 2～4 の結果から判るように，$Al_2(SO_4)_3$ 添加或いは $Al_2(SO_4)_3$ 添加後に酸を加えて pH 7 以下に下げると，多量の沈澱を生じ有機物の除去率は大であり，その沈澱の分離は pH が降る程よかつた。また $Al_2(SO_4)_3$ の代りに $FeCl_3$ を試みても同様の沈澱が得られ，$Al_2(SO_4)_3$ と併用してみたが沈降速度に大きい影響がなかつた。また沈澱の沈降を促進するため石灰の添加等も試みたが，室温では著るしい効果はみられなかつた。

2. 酸添加のみによる pH 調整の効果

実験 1 の結果をみると，$Al_2(SO_4)_3$ 添加後 pH を下げると多量の有機物を吸着した沈澱が得られるが，その沈澱はゼリー状であるために沈降や濾過が遅く，また薬品の所要量を考慮すると工業的には成立し難い。依つて，$Al_2(SO_4)_3$ を用いることなく試料の pH を調整するのみでどの程度有機物を沈澱しえられるかにつき吟味してみた。

（1） 濾液のヨード消費量の減少

酸を添加するのみでも $Al_2(SO_4)_3$ 添加の場合と同様の沈澱が得られ，Fig. 1 に示すようにその濾液のヨード消費量も pH の降下と共に低くなり，充分の効果が認められる。しかし pH 5.5 以上ではゼリー状沈澱の濾過が困難であつた。他方 pH 4.5 附近から更に pH を下げても処理率の上昇は僅かであつた。

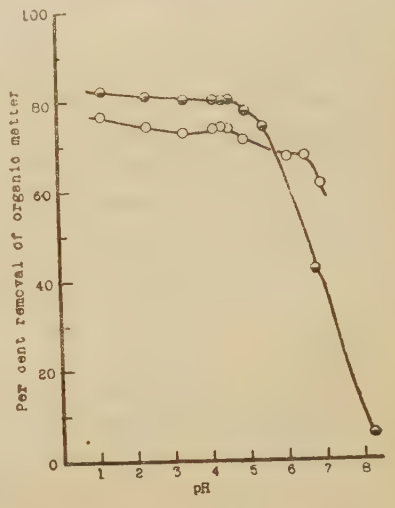


Fig. 1. Decrease in organic matter of the filtrate due to acid-treatment. At room temperature, ●, and at 100°C, ○,

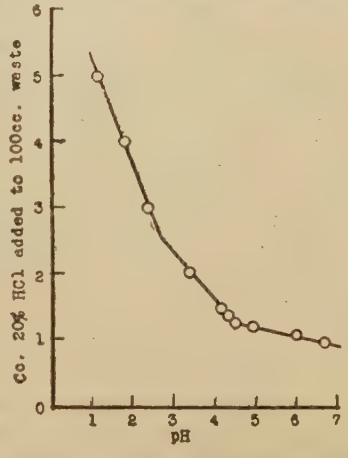


Fig. 2. Titration curve of the waste with hydrochloric acid.

（2） 滴定曲線

次に pH 降下に要する酸の添加量をみる為に酸による滴定曲線を求めた。Fig. 2 でわかるよう

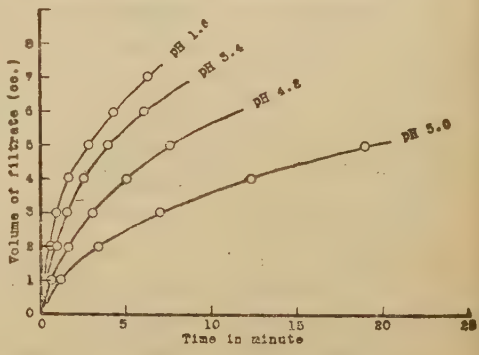


Fig. 3. Changes in rate of filtration due to adjustment of pH of the treated waste. The filtration was carried out at room temperature with filter paper, total volume of the waste being 10 cc.

にpH 7から5までは緩衝能は比較的小であるのに対しpH 4.5 より低い範囲にはかなり強い緩躍能がみられた。從つて処理率を向上させるに必要な酸の経済的添加量はpHを4.5にするための必要量とすべきである

（3） pHと濾過速度との関係原廃液の 10cc. に 20% HClの種々の量を加えpHを5.8, 5.0, 4.2, 3.4, 1.6 に夫々調整してよく振盪し，沈澱を完全にしてから直ちに同質の円型濾紙で濾し，それぞれの濾過速度を測定した。Fig. 3に示すようにpHを下げると共に濾過速度は著るしく上昇した。いま処理試料を 50 %（5cc.）濾過するに要する時間の逆数により濾過速度比を求めてみるとpH 5.0の時を1とすればpH 4.2, 3.4, 1.6で夫々2.6, 4.9, 7.0となり，他方pH 5.8 では濾過困難であつた。

（4） pH と濾液の色との関係

種々の pH で処理した時，その濾液の色は処理時のpHが降下するにつれて淡くなり，pH 2.5 迄は赤褐色から次第に淡黄色に変化し pH 2.5 以下では呈色はあまり減少しなかつた（Fig. 4）。この傾向は濾液のヨード消費量の傾向と似ているが，色の変化程にはヨード消費量の変化はみられないし，また低いpHで処理した濾液にアルカリを加えて再びpHをあげると褐色味を帯びてくることから見て，pHにより呈色を異にする多価フェノールの着色も含まれていることがわかる。

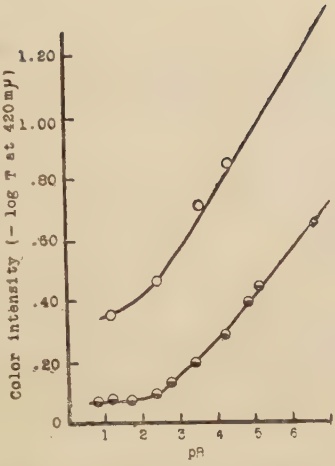


Fig. 4. Change in color intensity of the filtrate by changing pH in the acid-treatmet. At room temperatur ◐; at 100°c.,○

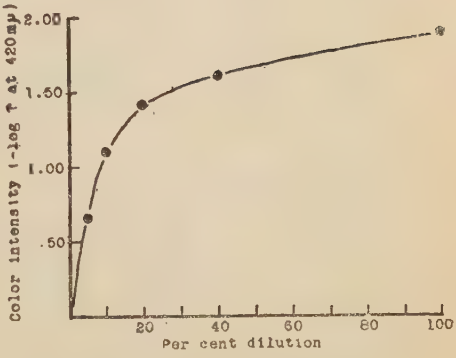


Fig. 5. The relation between intensity(−log T) and dilution of the waste.

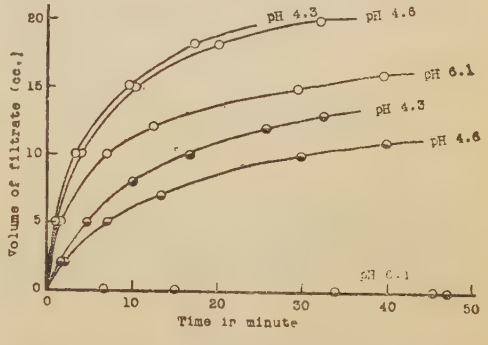


Fig. 6. Changes in rate of filtration depending on difference in temperature and pH. At room temperature, ◒; at 100°C. ○.

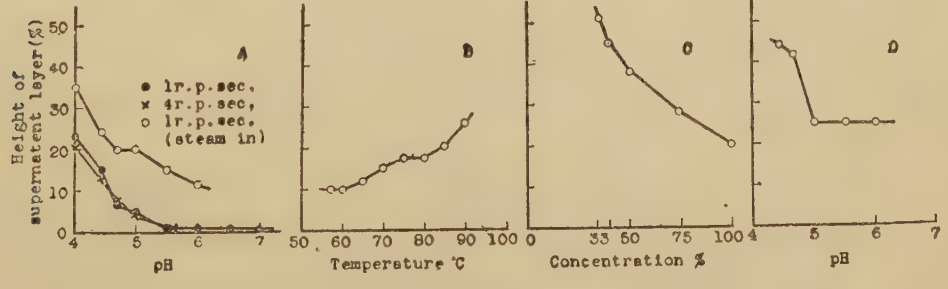


Fig. 7. Change in rate of sedimentation with variation of pH, temperature, agitation and concentration of sample waste. A : Effect of pH and agitation. B : Effect of steaming after treating at room temp. and pH 4.6. C : Effect of variation of concentration at pH 4.5～5.0 and 80°C. D : Effect of passing live steam for 1 min. after treating at varying pH and 65°C(3-tims diluted sample).

なお Fig. 5は濾液の色度を原廃液の色度と比較するために，原廃液の稀釈倍率と 420 $m\mu$ に於ける Optical dencity との関係をみたものである。これを Fig. 4 と対照すると，pH 5，4及び3の濾液の呈色は原廃液の呈色のそれぞれ2.7％，2％及び1％に減少していることがわかる。

3. 酸添加の際に於ける加熱の影響

前実験からpHを下げると有機物の沈降並びに濾過速度，濾液の呈色などの点で好結果を得たが，pH をあまり下げずに沈澱を完全にし，しかも濾過速度を上げることが望ましい。依つて温度を上昇した場合の効果を検討した。

酸添加の際に廃液を予め沸騰水中で温めるか或いは添加後沸騰水中で振盪攪拌することを試みたところ，常温処理の場合にゼリー状を呈した沈澱が粒状の粘性の少い沈澱となり，濾過速度も飛躍的に上昇した。(Fig. 6)。たゞ，Fig. 1及び4に示すように加熱した場合には有機物の処理率が7～8％低く，濾液の色も多少濃いが，これらは別に報告する毒性試験の結果からみると無視することができる。

4. 沈降速度についての二，三の実験結果

酸添加時の pH，温度，攪拌速度及び試料の濃度を変えた場合に於ける沈澱の沈降速度の変化を 500 cc. ビーカーで処理試験を行つた結果は Fig. 7 のようであつた。これによると沈降速度に対しては，(1) pH を低下した場合の効果は著るしいが，攪拌速度を変化した場合の効果は殆んどなく，(2) pH 4.6 では蒸気を通じて温度を上昇する程効果は大きく，(3) 廃液の濃度が小さい程速度が大となるが，稀釈倍率程の上昇はなく，(4) 蒸気を通ずる効果は pH 5 以下で急激に大となることが明かとなつた。

Ⅲ. 要　　約

1. 有機物の大部分は硫酸アルミナの添加により除かれる。この場合 pH が低い程，沈降並びに濾過速度は大きい。

2. 酸のみを添加しpHを 4.5～5.0 とすれば，約 80 % の有機物を除去できる。この場合加熱すれば沈降並びに濾過速度が著るしく上昇する。

3. 廃液の中和滴定曲線を求めた結果では，pH 7 より pH 5 迄の緩衝能は pH 4.5 以下のそれより小であつた。

本研究は福岡県の委託研究費により実施したので，こゝに謝意を表する。

Ⅳ. 文　　献

1) 柴田三郎：高知市周辺及伊野町周辺の産業廃水と公共水汚濁に関する調査報告，高知県水産課，(1954).
2) 柴田三郎訳：工業廃水処理，コロナ社刊，(1949)，PP. 189～205.
3) H. W. Gehm : Forest Product Research Soc., Preprint No. **195**, **6**, (1952).
4) W. M. Van Horn, J. Anderson, and Max Kutz : Inst. of Paper Chem., Appleton, Wis., *Tappi* **33**, 209～12, (1952).
5) H. Jänefelt : *Finnish Timber J.*, **21**, 686～92, (1939).
6) K. G. Trobeck : *Pulp* and *Paper Mag. Can.*, **53**, No. 3, 225～9, (1952).
7) E. N. Hermers, J. D. Frame, and C. N. Sawyer : *Sewage and Industrial Waste*, **24**, 496～507, (1952).
8) H. H. Gehm : *Sewage Works J.*, **19**, 827～9, (1947).
9) W. A. Noggio and H. W. Gehm : *Sewage* and *Ind. Waste*, **25**, 305～10, (1953).
10) R C. Merril : *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1355～9, (1948).
11) W. W. Hodge and P. F. Morgan : *Sewage Works J.*, **19**, 830～62. (1947).
12) M. Chene, C. Deissenberg, and N. Lion : *Ann. Inst. Polytech.*, *Genoble*, 45～53, (1952).
13) C. R. Harihara Iyer, R. Rajagoplan, and S. C. Pillai : *Science* and *Culture*, **17**, 382～3, (1952).

工場廃水の浄化方法に関する研究—Ⅱ.

アルカリパルプ廃液浄化の中間工業試験

河辺 克己・富山哲夫
（福岡県福岡水産試験場）（九大農学部水産化学第一教室）

Studies on Purification of Industrial Waste—Ⅱ.
A pilot experiment for the treatment of alkali pulp-waste liquor

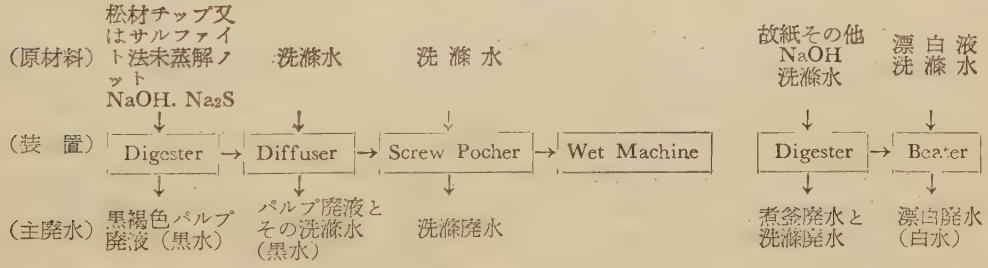
Katsumi KAWABE and Tetuo TOMIYAMA

Using a barrel of 70 liters capacity, the acid treatment of the waste liquor has been carried out with promising results. It has been observed that passing live steam into the waste was effective to both sedimentation and filtration of the flocculum formed. It is to be noted that the thick washing waste (Bé. 7～5) was found to be able to reuse with good advantage for digesting straw and the used paper. In this way the amount of hydroochloric acid was as much reduced as by 60 per cent. It has also been noticed that the original waste can be used for conglomerating briquet and that the precipitate obtained on the acid treatment can safely be used as boiler-fuel since its sulfur content amounts to less than 1 per cent on dry basis.

Ⅰ. 緒　　言

第一報に於て得た室内実験結果に基き，その実施の前段階として昭和 28 年 12 月，福岡県齊藤紙業KKの協力を得て同工場廃液の浄化試験を行つたのでその結果を報告する。なお同工場のパルプ並びに故紙その他からの回収パルプの製造工程及びこれに附随した原材料並びに主な廃水の系統を次に示す。

A. パルプ製造工程　　B. 故紙，藁の煮釜関係



Ⅱ. パルプ廃液の処理

1. 実験試料及び装置： この工場ではパルプ原料として赤松チップとサルファイト法に於ける未蒸解部（ノットカス）を使用し，これを加圧アルカリ蒸解している。従つてその廃液も二種あるわけで，いま便宜上チップ及びノットカスを各原料とする廃液をそれぞれ Chips plup waste 及び Knot pulp waste とする。これらの廃液並びに前報の試料の分析結果は Table 1 に示すようになる。前報の試料はノットカスを原料としてをり，本報の試料より薄かつたと思われるが本質的な差はない。また本報の試料は何れも Diffuser から排出直後のもので洗滌水は含まれていない。実験には一個の試料について三個の四斗樽を用意し，その

1954 年 7 月 2 日受理

Table 1. Samples used in this study

Sample	pH	free alkali	Iodine consumed	Dry matter
1	11.5	0.051 N	5.2	4.4 %
2	>13	0.257 N	16.2	12.2 %
3	>13	0.454 N	32.0	17.4 %

中一個は直径約5糎の穴を底に穿ち，小石，莚の上に鋸屑を約5糎の厚さに敷いて濾過槽として使用し，他の二個は夫々酸添加処理槽並びに濾液溜として使用した。

2. 実験結果及び考察： 前報の実験結果から得た，pH 4.5~5.0 で熱時に酸添加処理する条件を採用し，第二表以下に示すような結果を得た。なお酸としては塩酸を約 20 % に薄めて使用した。

a. ヨード消費量の減少： 前記試料を液温が下らないうちに棒で攪拌しつゝ約 20 % の塩酸を徐々に加えると，土色の多量の沈澱を得る。その濾液と原廃液とについて前報の方法でヨード消費量の定量を行い，Table 2 のような結果を得た。この結果から室内実験の結果とほゞ同程度の有機物処理効果が期待できる。

Table 2. Removal of organic matter by treatment with acid, followed by filtration with 5 cm of saw-dust layer.

Sample		Treatment pH	Treatment Temp.	Decrease in organic matter as expressed by Iodine consumed: cc. 0.1 N I/cc. waste or treated waste	Decrease in organic matter as expressed by Iodine consumed: Decrease in Iodine cons.	Turbidity of filtrate
Knot-pulp waste	non treated			16.20		
	treated	5.0	75 °C	4.07	74.8 %	—
		4.5	40	3.88	76.2	—
Chips-pulp waste	non-treated			31.20		
	treated	4.5	78	4.85	74.4	±
		5.0	78	4.53	85.3	±
		4.8	78	4.58	85.3	±
〃	non treated			32.80		
	treated	4.3	78	8.65	73.8	±
		4.3	78	6.25	81.0	±
		4.3	78	6.78	79.4	±

b. 酸添加処理廃液の濾過速度： 濾過速度は濾床の状態と沈澱粒子の状態に主として左右されると考えられるが，濾床は工場内で手に入り易く安価なこと，沈澱自身が濾床になること及び濾過後の残渣の利用をも考慮して，鋸屑の濾床を使用した。沈澱粒子の状態は第一報に報告したように pH，加熱温度によって変るが，本実験では更に生蒸気吹込みの効果並びに濾過時に於ける攪拌の効果についても，二，三の実験を行つた。その結果は Fig 1 に示す通りで，この図から次のことがいえる。

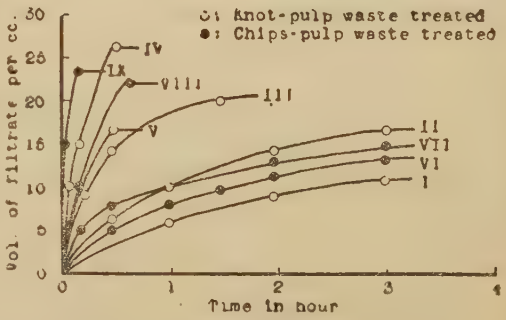


Fig. 1. Velocity of filtration.
Legend for Curves: —I: pH 4.5, temp. 42° C; II: pH 5.0, temp. 78°; III: pH 4.5, temp. 68°; IV: pH 4.5, temp. 85°, with live steam; VI: pH 5.4, temp. 78°, filtered by residue of I; VII: pH 4.8, temp. 70°; VIII: pH 4.5, temp. 78°; IX: pH 4.5, temp. 78°.

(1) Knot-pulp waste では，pH 4.5~5.0 に於て 42°C, 78°C, 85°C (78°C で酸添加後生蒸気を吹込んだもの) で酸添加処理した場合，温度が高い程濾過速度は大となる。なおこの場合見掛けの沈澱量は逆に少くなる。(2) 処理温度は低くても (68°C) 常に攪拌しつゝ濾過すれば濾過速度は増す。(3) pH 4.5, 75°C で処理し更に生蒸気を通じて 85°C に 3 分間保つたものでは，上記濾床で約 30 分で濾過を終り，更に同一方法で処理したものを此の上に加えた場合，やは

り 30 分で濾過を終つた。同様三回目も約 40 分をを要するのみであつた。なお処理廃液の最初の高さは 41 糎であり，この時できた沈澱の厚さは約 32 糎，上部空間は 9 糎であつた。(4) Chips-pulp waste の場合は同一処理法では Knot-pulp waste より濾過速度は大きい (pH 4.5～5.0, 78°C)。

c. 沈降速度： 実際上沈澱の分離は濾過するより沈降させてその上澄液を除く方が操作並びに装置の点で簡単なのでこの実験を行つた。Table 3 は現場に於ける二，三の実験結果を示す。この結果によれば，

Table 3. Rate of sedimentation after acid treatment.

Sample	Treatment		Depth of supernatent as per cent of height of treated waste after leaving for 1 hr.	
	Temp. °C	pH	Without steaming	Live steam passed for warming to 85 °C.
Knot-pulp waste	75	4.8	36	75
	75	4.5	30	64
	75	4.5	30	54
	60	4.7	40	77
Chips-pulp waste	50	4.5	—	
	60	4.5	53	
	70	4.5	57	
	80	4.5	93	

Knot-pulp waste の場合には排出時の温度 (70 °C 附近) では 30 % 前後，更に 85 °C になるまで生蒸気を吹込めば約 70 % の上澄液を分離し得る。また Chips-pulp wast の場合には生蒸気を通じなくても 70°C で約 60 %，80 °C では約 90 % の上澄液を得た。なお，何れの場合も放置時間一時間で大部分の沈降を終つた。

Ⅲ. パルプ廃液並びに処理残渣の利用

a. パルプ廃液の故紙蒸解仕込液としての利用：故紙及び藁のアルカリ煮釜に仕込む液のアルカリ濃度とパルプ廃液のそれとが似ている事，及び廃液が表面活性に富む事などからみて，パルプ廃液が煮釜に使用できると思われるので Knot-pulp waste を仕込液として故紙の蒸解試験を行つた。ドラム罐を利用し，常法の如く二時間生蒸気を通じた後一夜放置したが，その墨抜き効果は良好だつた。

次に，現在の煮釜並びにこの試験釜の仕込液及び蒸解終了時の廃液についての分析値を Table 4 及び 5

Table 4. Change in free alkalinity of alkaline solution before and after digesting straw and used paper.

Sample		pH	Free alkalinity N	Iodine consumed cc. 0.1 n/cc.	Total amount of free alkali %
Used paper	before	>13	0.22		100.0
	after	12.5	0.07	1.38	39.2
Straw	before	>13	0.33		100.0
	after	>13	0.13	3.51	49.1

Table 5. Digestion of used paper with alkali-pulp waste.

Sample		Iodine-cons. cc. 0.1N I/cc.	Free alkalinity	Density (Baumé)
pulp waste	before	13.3 (100 %)	0.26 N (100 %)	1.054 (7.2)
	after	7.6 (57 %)	0.04 N (17 %)	1.031 (4.2)

に示す。Table 5 の結果では Table 4 に比べ蒸解時のアルカリ濃度の減少率が大きいが，これはヨード消費量の値からも判るようにドレーンにより約 2 倍に薄まつたことによるもので，その減少率は何れの場合もほゞ同様と考えられる。従つてパルプ廃液をこの工程に利用した後にその廃液を酸添加処理すれば，苛性ソ

ーダの節約になると共に処理に要する酸の量はこの工程を通さず直ちに処理する場合に比べて約 60 % 節約できることになる。

b. 原廃液並びに沈澱残渣の利用： Van Horn[2] によれば亜硫酸パルプ廃液に石灰添加した時できる残渣は，膨塑材料，バニリン抽出の原料に使用でき，廃液自身も道路舗装材，煉炭粘結材，アルコール原料，燃料，飼料酵母の製造原料，エチルバニレートの回収，食品防腐剤，殺虫剤，石鹸，肥料等に利用の道があることを報告している。本報ではパルプ廃液の積極的利用によつて，処理の対象となる廃液量を減少するため，上記の故紙蒸解への利用法の外，濃厚廃液を煉炭の粘結剤として使用を試みた結果，充分役立つことが確かめられた。

次に，酸添加処理の際 Knot 及び Chips-pulp waste から夫々 120 kg/m³ 及び 60 kg/m³ の沈澱ができるが，これを鋸屑と混和して戸外に放置乾燥し，石炭と共に釜口で燃した結果よく燃えることが認められた。燃料としての条件はいろいろあるが，特に燃料中に硫化物が存在すると燃焼中に亜硫酸ガスが発生して釜を痛める惧れがあるので，原廃液並びにその処理残渣について Denis-Benedict の方法[3] で硫黄を定量したところ，次の結果を得た。即ち，Knot-pulp waste 及び Chips pulp waste の各蒸発残渣では 1.53 % 及び 0.93 % であつたが，これ等廃液の処理残渣の乾燥試料では何れも 0.42 % であつた。工業用炭では硫黄含量として 1% 以下が求められているので，処理残渣を燃料として使用することはこの点では差支えないと考えられる。

その他追つて報告するような毒物の抽出等も考えられるが，これは今後の研究に俟つことにしたい。

Ⅳ. 総　　括

1. 第一報の結論に基き，現場で四斗樽の規模における処理試験を行い，第一報の結果が大規模に応用できる可能性を確かめた。その際生蒸気を通ずることが沈澱の濾過，沈降に有効な事がわかつた。

2. パルプ廃液を故紙蒸解の仕込液として使用できることが判つた。この工程に利用した後に酸添加処理すれば，そのまゝ処理する時の所要塩酸の約 60 % を節約できる。

3. 濃厚廃液は煉炭の粘結剤として利用しえられるが，その処理残渣は燃料にも使用できることを確かめた。

本研究は齊藤紙業 K. K. の協力並びに福岡県水産部よりの委託研究費により遂行することができた。依てこゝに深謝の意を表したい。

Ⅴ. 文　　献

1) 河辺克己，富山哲夫：工場廃水の浄化方法に関する研究 I，日水会誌.，20，700 (1954).
2) W. W. Van Horn: *Trans. Wisconsin Acad. Sci.*, **39**, 110 (1949).
3) Denis: *J. Biol. Chem.*, **8**, 401 (1910).

カツオの生化学的研究—VI.
幽門垂エキス中の有機酸に就て

柏田研一・柿本大壹・金沢昭夫
(鹿児島大学水産学部)

Biochemical Studies on Skipjack (*Katsuwonus vagans*)——VI
Organic Acid in Pyloric Coeca

Ken'ichi KASHIWADA, Daiichi KAKIMOTO and Akio KANAZAWA

Authors determined the titrable acid in the pyloric coeca extract, and also confirmed the existence of organic acid by using the method of paper partition chromatography with the following results.

1. In 100 g of the pyloric coeca extract the total amount of acid was found to be 0.30 g calculated as oxalic acid.

2. Four acids were ascertained to be present by paper the partition chromatographic method in the precipitates by lead acetate, Na_2CO_3 and $CaCO_3$. But among these, oxalic acid and citric acid were detected together with two other unknown spots.

3. The existence of ether-soluble organic acid was not evidenced by this experiment.

4. Hydrazons obtained on adding 2, 4 dinitrophenyl hydrazine was examined by the paper partition chromatography. It was presumed that the following ketonic acids might be present, viz., α-keto glutaric acid, oxaloacetic acid, pyruvic acid and two unknown ketonic acids.

I. 緒　　言

水産動物体に於ける有機酸に関する研究としては，中江氏[1]はイワシエキスから乳酸，コハク酸等約 10 種の有機酸を分離し天野氏等[2]はペーパークロマト法により塩蔵須の子中に蟻酸，醋酸，プロピオン酸，酪酸を検出しそのほか介類に於けるコハク酸の存在，筋肉運動或は自家消化に関連した乳酸の研究等に見られるが，主として筋肉のものについて行われた研究で内臓器官に就てはこれまで殆んど研究されていない様である。有機酸は生体内で行われるアミノ酸，炭水化物等の代謝過程に於ける中間生成体として或は代謝に関与する物質として極めて重要な役割を果しているものであることから内臓中のものについて調べることが一層重要と考えられるので，幽門垂で行われる生化学的変化を知る為の一つの手段としてその中に存在する有機酸をペーパークロマト法により検索した所，数種の不揮発酸，ケト酸等を検出したので其の結果をここに報告する。

II. 実 験 之 部

1. ペーパークロマトグラフィーによる有機酸の検索

（1） 試料：枕崎市に陸上げされた体重 3--4kg の新鮮なカツオの幽門垂を採取し，細目の金網で裏漉したものにほゞ等量の水を加え 50°～60° C に 2 時間加熱し，その濾液を減圧濃縮して半固形状となしたものを試料とした。このものの総酸を常法により求めたところ，蓚酸に換算して試料（水分約 39 %）100 g 中に 0.30 g 含まれていた。

（2） 実験方法の検討：ペーパークロマトグラフィーによる有機酸の検索については前記天野氏等の外，

1954 年 7 月 2 日受理

酒、リンゴ果汁、夏密柑果汁等につき研究された数氏の研究があるが，その際用いた展開剤呈色剤等は必ずしも一致していないので最も適当なものを検索するため予備的実験を行つた。これまでの研究に用いられている数種の展開剤につきコハク酸，リンゴ酸，クエン酸を試料として実験した結果は第一表の如くであつた。操作は常法に従い東洋濾紙 No. 50 を用い 23°C に於て 25 cm 上昇法により展開せしめ，風乾後 B. P. B. 溶液（0.4 g を 95% アルコールに溶解し pH 5 としたもの）を噴霧して呈色せしめた。

Table 1. Change in Rf values for organic acids with kinds of solvent used.

Sample	Composition of solvent			
	Butanol 4 / Acetic acid 1 / H_2O 1	Ethyl acetate saturated with H_2O	Butanol saturated with H_2O	Phenol 4 / H_2O 1
10% Succinic acid	0.74	0.32	0.51	0.46
〃 Malic acid	0.45	0.11	0.17	0.22
〃 Citric acid	0.35	0.06	0.15	0.16
5% Succinic acid	0.76	0.29	0.46	0.44
〃 Malic acid	0.44	0.08	0.11	0.26
〃 Citric acid	0.36	0.04	0.09	0.13
1% Succinic acid	Indistinct	0.11	0.38	Indistinct
〃 Malic acid	〃	0.03	0.06	〃
〃 Citric acid	〃	0.02	Indistinct	〃

醋酸エチル及びブタノールの水飽和溶液を展開剤とすれば試料が稀薄な場合でも検出される利点はあるが，試料の濃度による値の変動とテーリングの傾向がある。之に対しブタノール、醋酸，水は斯かる欠点なく又発色部も明瞭であるので以後この展開剤を用うることゝし，補助的にフェノール・水混液を用いた。前記の方法により有機酸の Rf 値を決定した結果を第2表に示した。

Table 2. Rf value for authentic samples of organic acids.

	Rf value			
	Butanol : Acetic acid : H_2O (4 : 1 : 1)			Phenol : H_2O (4 : 1)
	Author	Nomura[3]	Aso et al[4]	Author
Succinic acid	0.77	0.72～0.78	0.80～0.82	0.46
Malic acid	0.44	0.40～0.45	0.34～0.36	0.23
Citric acid	0.36	0.25～0.29	0.25～0.26	0.15
Tartaric acid	0.32	0.37～0.39	0.23～0.24	0.13
Oxalic acid	0.28	0.12～0.13	0.18～0.19	0.10
Lactic acid	0.71	—	—	0.68
Fumalic acid	0.79	—	0.79～0.82	—
Malonic acid	0.58	—	—	0.37

（3） 実験結果：試料エキスの稀薄溶液に中性及び塩基性醋酸鉛溶液を相次いで加え生じた沈澱を採り（塩基性醋酸によつては沈澱を生じなかつた），水中に浮游せしめて後 H_2S を通じて鉛を除き，濾液を減圧濃縮してシラップ状となし，アルコール可溶部から減圧蒸溜によつてアルコールを除去した部分を試料としてペーパークロマトグラフィーを行つた結果は第3表の通りであつた。

Table 3. Rf value of organic acid in pyloric coeca extract obtained by Pb acetate treament.

Solvent	Spot—1	Spot—2
Butanol : Acetic acid : H_2O (4 : 1 : 1)	0.28～0.34	0.12～0.16
Phenol : H_2O (4 : 1)	0.12～0.13	0.09～0.10

この試料では2個のスポットを得たが Rf 値が，供試液の濃度により変動することを知つたので，この値から有機酸を決定することは困難と思われ，この様な簡単な処理方法では所期の目的を達し得ない事が判つたので次の方法を試みた。

まず前記の方法と同様に処理した醋酸鉛による沈澱を水に浮游せしめ，常法により H_2S を通じ鉛を除い

て減圧濃縮した後アルコールを以て浸出した（試料Ⅰ）。此のアルコール浸出液の一部を Na_2CO_3 溶液で中和し沈澱と濾液に二分する。前者は水に溶解し HCl で中和した（試料Ⅱp）。後者は蒸発乾固後アルコールに溶解し HCl で中和した（試料Ⅱs）。アルコール浸出液（試料Ⅰ）の他の一部は $CaCO_3$ 又は $Ca(OH)_2$ で中和し沈澱と濾液に二分する。前者は水に溶解し H_2SO_4 で中和した（試料Ⅲp）。後者は蒸溜濃縮後 H_2SO_4 で中和した（試料Ⅲs）。H_2SO_4 で中和した場合生ずる沈澱は濾別した。なお之等各試料は何れも pH2.0 に規正した。上記試料につきペーパークロマトグラフィーを行い，その一つは B.P.B. で，他の一つはニンヒドリンで呈色せしめたが結果は第4表の通りであつた。

Table 4. Rf value of organic acid in pyloric coeca extract.

Sample	B.P.B.	Ninhydrin	Acid presumed by Rf value
Ⅰ	0.30～0.37	—	
	—	0.23	
	0.14～0.15	0.14	Aspartic acid
Ⅱp	0.13	0.12	Aspartic acid
Ⅱs	0.11	—	Unknown
	—	0.14	
	0.18	0.18	Glutamic acid
	—	0.26	
	0.33	—	Citric acid or oxalic acid
Ⅲp	0.20～0.22	—	Unknown
	0.29～0.30	—	Oxalic acid
	0.34～0.36	—	Citric acid
Ⅲs	—	0.23	
	—	0.15	

試料Ⅰでみられた Rf 0.14 の Spot はアスパラギン酸に一致し，Rf 0.30～0.37 の酸は明らかでない。試料Ⅱp即ち Na_2CO_3 沈澱部の示した1Spotはアスパラギン酸と思われる。Ⅱs，即ち Na_2CO_3 濾液部は B.P.B. により3個の Spot を与えたがその中 Rf 0.18 のものはグルタミン酸，Rf 0.11 のものは不明，Rf 0.33 のものはクエン酸或は蓚酸と推定される。試料Ⅲp 即ち $CaCO_3$ 沈澱部は B.P.B. により3個の Spot を与えるがニンヒドリンで呈色する Spot はなかつた。Rf 0.20～0.22 は不明，0.29～0.30 は蓚酸，0.34～0.36 はクエン酸と思われる。試料のⅢs，即ち $CaCO_3$ 濾液部には B.P.B. で呈色するものは含まれない。

次に青木氏[5]は貝類につきエーテルを用いて有機酸を分離しているので，幽門垂エキスについて此の方法を試みた。即ち試料に H_2SO_4 を加え，コンゴーレッドに対し酸性としてエーテル浸出を行い，浸出液よりエーテルを除き，石油エーテルで脂肪を除いた後，アルコールと振盪し，アルコール溶液につきペーパークロマトグラフィーを行つたが酸は検出されなかつた。依つて著者等の調製した幽門垂エキス中にはエーテル可溶性の有機酸は存在しないことを知つた。因みにエーテル可溶性有機酸としてはコハク酸，グルタール酸安息香酸，肉桂酸，やゝ可溶のものとしては乳酸がある。

2. ケト酸の検索

生幽門垂粥 10g に水 50cc を加えた乳濁液に 10 % トリクロール醋酸 10cc と酸性白土 1g を加え振盪後濾過する。濾液を 25°C に 10 分間保つた後 2,4 ヂニトロフェニールヒドラジン溶液（100 mg を 2N塩酸にとかして濾過し氷室に貯える）5cc を加え 38°C に3時間放置してヒドラゾンを作る。これを pH7.2 の燐酸塩緩衝液に溶かし NaOH で正確に中和後濃縮して試料とし，濾紙クロマトグラフィーを行つた。この場合展開剤としては3%アンモニア水飽和ブタノール及びブタノール・エタノール・水（5：1：4）混液を用いた。尚標準として別に α-ケトグルタール酸，焦性ブドー酸，オキザロ醋酸等を用いヒドラゾンを作り試料と比較した結果第5表の通りであつた。

Table 5. Rf value of ketonic acid in pyloric coeca.

Solvent	Rf value	Acid
n-Butanol Satulated with 3% NH_4OH	0.03	?
	0.06～0.12	α-Ketoglutaric acid
	0.18	Oxaloacetic acid
	0.34～0.37	Pyruvic acid
	0.56～0.83	?
n-Butanol : 5 Ethanol : 1 H_2O : 4	0.11～0.12	?
	0.26	α-Ketoglutaric acid
	0.30～0.32	Oxaloacetic acid
	0.37～0.38	Pyruvic acid
	0.52	?
	0.60～0.78	?

表に示したような酸の存在が推定されたが Rf 値のみから判定し得なかつた酸がなおいくつか存在した。而かもこれらのうち Rf 値の高い Spot は大きく且つ極めて鮮明であつたことを併記する。

Ⅲ. 摘　　要

カツオ幽門垂のエキスの総酸を定量し，濾紙クロマトグラフィーによつて有機酸を検索し，次のような結果を得た。

1. 試料エキス（水分 39% ）の 100 g 中に蓚酸に換算して総酸が 0.30 g 存在していた。
2. 醋酸鉛，Na_2CO_3, $CaCO_3$ 処理を施したエキス中に 4 種の酸を検出し，その中 2 つは蓚酸及びクエン酸と推定されたが他の 2 つは不明であつた。
3. エーテル可溶の有機酸は認められなかつた。
4. 2,4 ヂニトロフェニールヒドラジンを加えて酸のヒドラゾンを作り試験した所，α-ケトグルタール酸，オキザロ醋酸，ピルビン酸と推定されるものの外に不明な二種類のヒドラゾン化合物が存在することを知つた。

本研究に要した経費の一部は昭和 28 年度文部省科学研究費から支弁したものである。尚試料幽門垂採取につき便宜を供与された枕崎市漁業協同組合長立石松義氏の御好意を深謝する。

Ⅳ. 文　　献

1) 中江正： 醸造学誌 **19**, 243 (1941).
2) 天野慶之： 日水誌 **16**, 523 (1951).
3) 野村男次，高橋慧： 醗酵工学 **30**, 29 (1952).
4) 原生清，柴崎一雄，松田和雄，山内文雄，森　健，関口茂雄： 醗酵工学 **29**, 167 (1951).
5) 青木克： 農化 **8**, 867 (1932).

カツオの生化学的研究—Ⅶ.
幽門垂に於けるグアニヂン体の分布

柿本大壹
（鹿児島大学水産学部）

Biochemical Studies on Skipjack (*Katsuwonus vagans*)——Ⅶ.
Distribution of Guanidine Compounds in Pyloric Coeca

Daiichi KAKIMOTO

1. By using the method of paper partition chromatography, the existence of arginine and octopine in fresh pyloric coeca-extract was ascertained.

2. But, in the extract of the pyloric coeca stored for one month at -4°C, the following six guanidine compound were found; methyl guanidine, arcaine, agmatine, arginine, octopine and glycocyamine.

Ⅰ. 緒　　言

動物体に於けるグアニヂン体としては現在まで可成り多数発見されており，その中クレアチン，クレアチニン，アルギニン，オクトピン等については生化学的の研究も多く為されているがその他のグアニヂン体に関するものは少い。尤も合成化学的研究としては渋谷，大戸氏[1]等により可成り広範囲の研究が行われている。渋谷氏は自然界に於けるグアニヂン体の直接の生成母体はシアナマイド体であるとしているが，之れは天然物について確かめられた観察ではない。又牧角氏[2]は濾紙クロマト法を用いてグアニヂン体の分布を研究し，水産動物では貝類その他に於てアルギニン，オクトピン等を検出し，更にナタマメから新しい種類と思われるグアニヂン体を分離している。小幡氏[3]等はある種の酵母の醗酵液中でアルギニンの一部がオクトピンになることを認めている。他方医学方面ではグアニヂン体の制菌作用に関する研究も行われ，ストレプトマイシンの如き重要な制菌剤もグアニヂン体に属し，此の方面からの研究も進められているので，生化学的領域からも窒素化合物中特殊の一団として研究さるべきであろう。

著者はカツオの生化学的研究の一環として幽門垂の成分を中心に行つた研究の結果を数次に亘り発表したが，そのうち濾紙クロマトグラフ法を応用した実験では専らニンヒドリン呈色物を対照としたため，アルギニン，アグマチンの様な一部のグアニヂン体以外の物質は見逃して来た。偶々牧角氏の行つた方法に従い幽門垂エキスについて実験した所，意外に多くのグアニヂン体を発見し，此等のグアニヂン体が幽門垂内に於て生成せられることを発見したので，幽門垂の生化学的研究の一端として結果の一部を玆に報告する。

Ⅱ. 実 験 方 法

グアニヂン体に関する渋谷[4]氏の研究によるとグリシンはアムモニアと活性炭との存在に於てグアニヂン化を起すことを見ているので，活性炭吸着法を応用した著者の実験に於ても操作及び活性炭処理時間等も充分に吟味した。

（1） 濾紙クロマト法　一般法に従い，展開剤としてはブタノール•醋酸•水（4：1：1）とブタノール•醋酸•ピリヂン•水（4：1：1：2）の二種類を用いた。又呈色は坂口反応とニトロプルシッドナトリウムによる反応を用いた。即ち前者は展開を終り乾燥した濾紙に先ず α-ナフトールの 0.1%アルコール溶液と 20%

1954 年7 月 20 日受理

尿素溶液の等量混液を噴霧したる後更に5%次亜臭素酸ソーダ液を噴霧するとグアニヂン体は赤色のスポットとして顕われる。後者の方法はニトロプルシッドナトリウム，フェリシアン化カリ，カセイソーダ（何れも 10 %水溶液）の等量混合液を水で3倍に稀釈したものを噴霧すれば，橙黄色のスポットとして顕われる反応である。

（2） 試料　枕崎市に陸揚げされた直後の最も新鮮なカツオから摘出した幽門垂を細目の金網に漉し，適量の水を加えて煮沸後その濾液を減圧濃縮したエキスにつき次の様な処理を施して試料とした。なお試料調製の際特に留意を要するのは，用いた試薬類或は操作によるグアニヂン体の新生である。前記渋谷氏等の研究結果を考慮し，本実験に於ては活性炭の活性化は勿論のこと精製した活性炭と試料との接触時間を極力短縮することに留意した。

処理 1：　上記試料エキス 5g に水 100cc を加えて溶解し，不溶物（主としてチロジン）を濾別した後塩酸々性に於て減圧濃縮乾固した。これを試料 No. 1 とする。

処理 2：　試料エキス 5g より上と同様に不溶物を除きその溶液を弱塩基性(pH 約 7.8)とし活性炭 1g を加えて沸騰浴上に 10 分間加熱し，20 分間振盪した後吸引濾過し，濾液には再び 1g の活性炭を加えて上と同様に処理する。此の操作を4回繰返すとエキス中のグアニヂン体は殆んど活性炭に吸着され，濾液は坂口反応もニトロプルシッド反応も呈しなくなる。此の際2回の活性炭処理によつて坂口反応のみ陰性となつたがニトロプルシッド反応は陽性であつた。この原因としては吸着によるグアニヂン体の漸減，ヒスチヂン等坂口反応阻害物質の影響等が考えられるが，このほかに或る種のアミン，尿素等グアニヂン体以外にもニトロプルシッド反応陽性の物質が存在することも予想されるので，これも亦ニトロプルシッド反応が濾液に永く残る原因ではないかと思われる。然し何れにしても4回の活性炭処理により両反応共に陰性となつた。次にグアニヂン体を吸着せしめた活性炭を冷水を以て洗液にニンヒドリン反応，ヂアゾ反応が認められなくなるまで洗滌する。洗滌を終つた吸着炭に N/10 硫酸 100cc を加えて室温で 10 分間振盪した後遠心分離し此の操作を浸出液が坂口反応陰性となるまで反覆し，約 1500cc の浸出液を得た。これから硫酸をバリタで除き過剰のバリタを炭酸ガスで除いた後，減圧下に濃縮乾固した。なお此の濃縮は炭酸々性又は塩酸々性に於て行うよう留意した。かようにしてえたものを試料 No. 2 とする。

処理 3：　処理2に於ては吸着されたグアニヂン体を活性炭から溶離するのに硫酸を用いたが，硫酸を用うるとその精密な中和に相当長時間を要し，且つその後の濃縮操作に於て溶液を酸性に保つため塩酸添加の必要が起つて来る。此等の不便を除くため約4%の塩酸を用いて溶離を試みた所，N/10 硫酸と同じ程度の抽出能があることが解つた。依つて塩酸による溶離液約 500cc を中和することなくそのまゝ減圧濃縮乾固して試料とした。なお比較的多数のグアニヂン体が存在する場合には一次元クロマト法で検出することは不確実を招くので，一旦乾固した試料を無水アセトンで抽出し可溶部（試料 No. 3）と不溶部（試料 No. 4）に分けて見た。

処理 4：　処理 2, 3に於て溶離に硫酸又は塩酸を用うるとそのために多量の酸類を要するだけでなく長時間を必要とするので，ストレプトマイシン抽出の場合の如く 15 % アセトン水(塩酸で pH 2.0 に調節)を用いて溶離を試みた。即ち処理2と同様に操作した活性炭に 25cc の 15 %アセトンを加え約5分間振盪後濾過する。この操作を4—5回反覆すればグアニヂン体は殆ど完全に溶離された。なお此の場合の溶離液は前の場合と異り可成り濃厚な褐色を呈していた。これを試料 No. 5 とする。

処理 5：　同様な目的で Sanders[5] の行つた方法，即ち酸性アルコール（N/10 硫酸のアルコール溶液又は N/10 塩酸のアルコール溶液）で溶離する方法を試みたが，上のアセトンの場合と同様好結果を得た。この処理でえた試料を No. 6 とする。

Ⅲ. 実 験 結 果

以上の各操作を施した試料について濾紙クロマトグラフィーを行つた結果は Table 1 の通りで，極めて新鮮な幽門垂のエキスを試料とした場合と，同一の幽門垂を約1ケ月間冷蔵庫予備室 −4°C に貯蔵して置い

Table 1-a. Existence of guanidine compounds in the extract prepared from fresh pyloric coeca of skipjack.

Guanidine compounds	Rf value *1 B.A	Rf value *2 B.A.P	Sample No. 1	2	3	4	5	6
Methyl guanidine	0.60	0.65	−	−	−	−	−	−
Arcaine	0.37	0.47	−	−	−	−	−	−
Agmatine	0.27	0.35	−	−	−	−	−	−
Arginine	0.18	0.21	+	+	+	+	+	+
Octopine	0.09	0.10	+	+	+	−	+	+
Glycocyamine	0.29	0.32	−	−	−	−	−	−
Unknown	0.00	0.00	−	−	−	−	−	−

Table 1-b. Existence of guanidine compounds in the extract prepared from the one month-stored pyloric coeca of skipjack at-4°C.

Guanidine compounds	Rf value *1 B.A	Rf value *2 B.A.P	Sample No. 1	2	3	4	5	6
Methyl guanidine	0.60	0.65	−	+	+	−	+	+
Arcaine	0.37	0.47	−	+	+	−	+	+
Agmatine	0.27	0.35	+	+	+	+	+	+
Arginine	0.18	0.21	+	+	+	+	+	+
Octopine	0.09	0.10	+	+	+	−	+	+
Glycocyamine	0.07	0.32	−	−	+	−	+	+
Unknown	0.00	0.00	+	+	+	−	+	+

* 1. B.A : Butanol : Acetic acid : H_2O (4 : 1 : 1)

* 2. B.A.P : Butanol : Acetic acid : Pyridine : H_2O (4 : 1 : 1 : 2)

Note: For color development on the paper Sakaguchi's reaction and Weyls' reaction were used.
Sampling: The sample was prepared by the following method.

Sample 1. After the insoluble matter in the pyloric coeca extract being filtered, the filtrate was condensed under reduced pressure.

Sample 2. The pH of extract was brought to 7.8, and guanidine compounds in the extract were absorbed on animal charcoal; then the absorbed guanidine compounds were eluted with N/10 H_2SO_4 solution.
The eluted substance was condensed after being removed H_2SO_4 by baryta.

Sample 3 and 4. In order to elute the guanidine compounds from animal charcoal N/10 HCl was used in the place of N/10 H_2SO_4; and the separated solution was condensed into the parched conditions. The dried sample was devided into two fractions; acetone soluble one (sample 3) and insoluble one (sample 4).

Sample 5. From the above-mentioned charcoal adsorbate, guanidine compounds were eluted by 15 % HCl acetone solution (pH being ranged to 2.0) and those compounds were condensed under reduced pressure.

Sample 6. As the solvent ethyl alcoholic HCl (N/10) solution was used in the place of acetone solution.

たものでは相異る結果を得た。

N. 考　　察

Table 1 に見られるように新鮮な幽門垂エキスに検出されるグアニヂン体はアルギニンとオクトピンの二種に過ぎないが，約1ケ月冷蔵庫(約−4°C)に貯蔵したものでは Table 2 に見られるように多くのグアニヂン体が検出された。此等が活性炭処理によつて新生したものでないことは極めて新鮮な幽門垂エキスを活性炭で同一処理したものについても何等グアニヂン体の種類に変化がなかつたことからはゞ確かであるが，細菌の作用により二次的に生産されたものか幽門垂の機能の中に斯かる酵素が存在するものかは本研究の範囲では解らない。何れにしてもこれまで魚体内に極めて稀れにしか検出されていない多数のグアニヂン体が動物組織の中で或る化学変化によつて生成されることは一応注目に値するものと思う。更に今一つ興味のもるのは幽門垂の中に甚だ多数のグアニヂン体が検出されるという事柄である。自然界に於けるグアニヂン体の分布を調べた前記牧角氏の研究に於ても一生物体組織に検出されるグアニヂン体は多くの場合1，2種に限られ，それも殆んどアルギニンとオクトピンであり，そのほかこれ迄の研究結果を見ても例えばメチルグアニヂンがフカ，タラ，カツオ，スケソウダラ，その他陸上動物に，アルカインが二枚貝 Arca noae に，アグマチンが魚類の精巣に検出されている程度で，実験方法自体に長足の進歩があつたにしても幽門垂のように多種類のグアニヂン体が一組織に検出された例は他に殆んど見当らぬ様である。その生成機構，又事実幽門垂内で上記の様な変化が正常状態で起るものであるか，幽門垂内に於てのみ見られる現象であるか等は

何れも今後の研究問題であるが，本報告は以上の現象の認められた実験結果の発表に止めることゝする。

なお実験操作の点で，渋谷氏の行つた活性炭吸着法は天然物からグアニヂン体を分離濃縮する方法として良好な結果を与えること，又著者の行つた方法ではそれによつてグアニヂン体を新生する等のことは全く認められぬことを附記する。吸着せられたグアニヂン体を活性炭から溶離するには有機溶媒（アセトン又はアルコール）と酸との混合液を用うるのが能率的にも又操作の簡易という点からも勝れていることが分つた。発色剤についてはあまり問題は起らなかつたが，幽門垂エキスに於ては坂口反応は陰性でもニトロプルシッドソーダ反応では強い陽性を示す場合があるので確実を期するためには本研究の如く両者を併用する事が肝要ましい。

V. 摘　　要

1. カツオ幽門垂エキス中に存在するグアニヂン体を濾紙クロマトグラフ法により試験した結果，新鮮な幽門垂に於てはアルギニン，オクトピンの二種を検出した。

2. 然るに同じ幽門垂を−4°C で約1ケ月間冷蔵した後調製したエキスに於てはアルギニン，オクトピンの外にアグマチン，アルカイン，メチルグアニヂン，グリコチアミンの合計6種のグアニヂン体が検出された。

本研究に当り貴重なる文献を貸与せられ且グアニヂン体の同定に援助々言せられた九州大学理学部有機化学教室の牧角啓氏，実験の直接指導をせられた本学教授柏田雄一氏に対し深甚の謝意を表する次第である。

VI. 文　　献

1) 大戸敬二郎：日化 **74**, 1 (1953).
2) 牧角啓：日化 **73**, 737 (1952).
3) 小幡彌太郎，飯森正秀：日化 **73**, 832 (1952).
4) 渋谷真一：*J. Biochem.*, **35**, 379 (1942).
5) J. A Sanders. *Biochem. J.*, **26**, 801 (1932).

水産物の腐敗に関する研究— XVII.
魚種による腐敗の相違についての考察（2）加圧の影響

清水 亘・日引重幸
（京都大学農学部水産学教室）

Studies on Putrefaction of Aquatic Products—XVII.
Consideration of Difference in Putrefaction for Various Kinds of Fish (2)
Influence upon Tenderness of Flesh

Wataru SIMIDU and Sigeyuki HIBIKI

In the present investigation, we have found that in the course of the putrefaction at the free state of the yellow-tail, mackerel, and bonito, there have been little difference in the putrefactive products except the histidine and histamine contents in them ; and in the yellow-tail, the production of the histamine has been proved to be the least, in spite of the largest amount of the histidine contained.

Even if these fishes were softened through any pressing or crushing, no difference has been found in the processes of putrefaction between the normal fishes and softened ones. The difference in the process of putrefaction between the yellow-tail and the others seems to us, therefore, to be independent on the tenderness of their flesh.

ブリはサバよりもヒスチヂン含量が一般に多いにかかわらず，ヒスタミンの生成は反対に少い。然るにこの両魚種のエキス及び挽肉においては腐敗過程に大差がなく，むしろブリの方がヒスチヂンの含量が多いだけに却つてヒスタミンの生成が多いのである。また丸の場合にも他の成分の変化は殆ど同じであるのに，ヒスチヂンとヒスタミンの消長においてのみ著しい差異が起る。この原因は従つて前報[1]でも述べたように，ブリとサバが成分を異にするためではなく，肉質の物理的性質に関係するものと推定される。

サバは肉質が軟化しやすくブリは軟化しにくいから，細菌が肉中へ侵入する時間に差異を生ずるであろう。一般に魚体を乱暴に取扱うと魚体が損傷されるばかりでなく，腐敗も速かに起るものと信じられているが，取扱いが悪いと肉質が軟化するために，腐敗しやすくなるかも知れない。それで本報では魚体を加圧し，更に打撃を与えて軟化せしめた場合，腐敗過程にどのような変化が起るであろうかを観察し，予想に反する結果ではあつたが，魚種による腐敗の相違についての考察に供した。

実験及び結果

使用した魚種はブリ，サバ，及びソウダガツオの3種で，その出所は表の通りである。

1. ブリ，サバ，ソウダガツオ各4尾を二分し，1組には各魚体毎に 6kg の荷重を片側 30 分間ずつ合計1時間かけた後，更に出刃庖丁の峯で片側 100 回ずつの打撃を加えて軟化させ，無処理魚体と共に 17°C に貯蔵し，毎日片身ずつ採取してまず硬度を計り，更に採肉して pH，揮発性塩基，トリメチルアミン，ヒスチヂン及びヒスタミンを測定した。魚体の硬度は坐り測定器[2]を使用して水銀の代りに 500g の荷重をかけ，その時の歪みを Δl とし，魚肉片の厚さ l_0 との比 $\Delta l/l_0$ で表わした。それらの結果は Fig. 1 の通りである。

1954 年7月 12 日受理

The history of the materials used in the present experiments.

Species	Date of catch	Locality	Weight (g)	Hours from catch	Exp. no.
Yellow-tail	Des. 1	舞鶴	790; 800 (Control) 820; 890 (Softened)	10	I
Mackerel	〃	〃	820; 820 (Control) 830; 900 (Softened)	12	〃
Bonito	〃	〃	480; 540 (Control) 580; 580 (Softened)	9	〃
Mackerel	Jan. 19	〃	575; 660; 635 (Control) 680; 700; 710 (Softened)	12	II

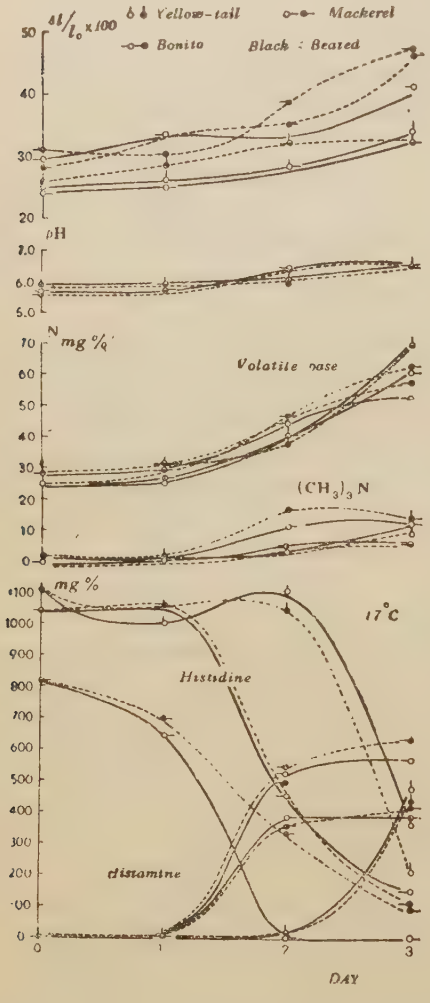


Fig. 1. The variation of the tenderness, pH value, volatile base, trimethylamine, histidine, and histamine in the course of the putrefaction of a few kinds of fish in the normal and softened states.

これによればpHの変化，揮発性塩基窒素及びトリメチルアミン窒素の発生量は各魚種とも，また無処理魚体も軟化魚体も殆ど差異がなく，ヒスチヂンの減少及びヒスタミンの増加は魚種による差はあるけれども，無処理魚体と軟化魚体とは全く同様の傾向が示されている。魚種によるヒスチヂンの減少及びこれに伴うヒスタミンの増加はブリが最も遅く，サバとソウダガツオは速かである。この点は前報[1]の結果と一致する。

2. 次にサバについて同様の試験を繰返した。同大のサバに体重 100 g につき 2 kg の荷重を2時間かけた後，更に庖丁の峯で片側 200 回ずつの打撃を与えて魚体を軟化させ対照（無処理魚体）と共に 9°～11°C に貯蔵し，一定時間毎に片身ずつをとり，硬度と弾性（荷重を取去つた時回復する歪量を始めの歪みに対する % で表わした）を測定した後エキス成分の分析に供した。また硬度と弾性は皮付のままと皮を除去したものとについて測定を行つた。それらの結果は Fig. 2 の通りである。

この場合も軟化肉は硬度と弾性の変化は大きいにもかかわらず各成分については対照魚体との間に何等の相違が見られなかつた。魚体の硬度は対照と軟化魚体とでは明かに差があつたが，その時間的変化は実験1では漸次軟化を増し実験2では不規則な変化を示した。これは実験2は低温で行われたので，軟化が進むと同時に反対に坐りも起り，それが合成された結果，値が滑らかに変化しなかつたものと思われる。

考　　察

以上2回の実験によつて2つの結果が明かにされた。その1つはヒスチヂン含量以外の成分が大体同じような魚種（ブリ，サバ，ソウダガツオ）においては自然腐敗に際してヒスチヂンの減少及びそれに伴うヒスタミンの増加以外の成分変化は殆ど全く一

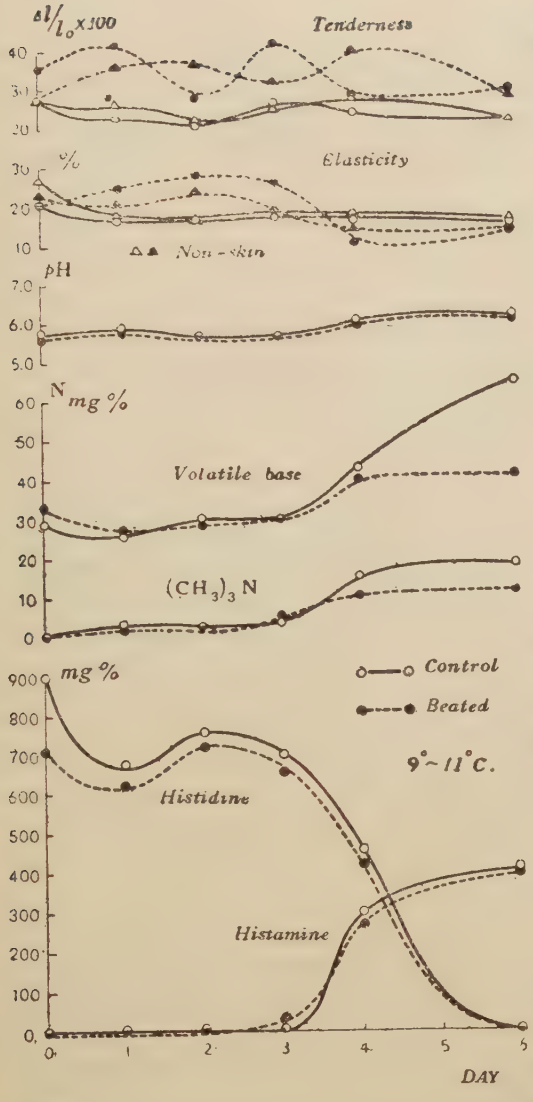


Fig. 2. Same as in the Fig. 1, where the material used was the mackerel.

致していることである。しかしヒスチヂンの減少及びヒスタミンの増加は魚種によつて異り，ブリは最も遅く，サバ及びソウダガツオは速かである。このことはこれまでにもしばしば観察された。

結果の第2は同一魚種においては加圧や打撃を与えて肉質を軟化させても，ヒスチヂン及びヒスタミンの消長を含めて，凡ての腐敗過程が全く同様であることである。

ところで魚類は種類によつて肉質の柔かさが異るが，そのために腐敗速度に差を生ずるであろうことは容易に考えられる。肉質が柔かければ細菌の侵入が容易であり，從つて腐敗も速かであるにちがいない。例えばミシマオコゼは肉質が非常に強固なので，トリメチルアミン—オキサイドの含量が多いにかかわらず，腐敗しにくい[3]。しかしブリの場合にはそれのみでは説明されない。なぜならブリはなるほど肉質は硬いけれども，そのために細菌の侵入が容易でないとすれば他の成分，即ち揮発性塩基やトリメチルアミンの生成速度も遅れる筈であるが，事実はそれらの変化はサバやソウダガツオと殆ど全く差異が見出されないからである。ただヒスチヂンの減少及びヒスタミンの増加だけが異るのである。

また肉質の柔かさが腐敗の速さに影響を及ぼすものとすれば，加圧したり打撃を与えたりして軟化させれば腐敗が速かになるべきであるが，実験結果はその予想に反したのであつた。それ故に少くともブリ，サバ，及びソウダガツオの場合には，肉質の柔かさは腐敗の速さに関係がないと言わなければならぬ。しかし軟化魚体は腐敗速度に関係がないとしても，肉質の軟化それ自身によつて商品価値或は利用価値が減退することは明かであるから，腐敗とは別個に加圧や打撃を避けねばならないことは言うまでもない。

要　　約

（1） ブリ，サバ，ソウダガツオの自然腐敗においては，ヒスチヂン及びヒスタミンの消長以外の他の腐敗過程は殆んど同じで，ただヒスチヂンの減少及びヒスタミンの増加が魚種によつて異るのみである。そしてブリはヒスチヂン含量が多いにもかかわらず，ヒスタミンの生成は最も遅れる。

（2） 魚体に加圧及び打撃を与えて軟化させても腐敗過程に相違が起らない。從つてブリがサバやソウダガツオに比べてヒスタミンの発生が少ないという原因は，単なる肉質の硬さによるのではないと思われる。

本報は文部省科学研究費による業績の一部である。

文　　献

1) 清水　亘・日引重幸：日水会誌，**20**，392 (1954).
2) 清水　亘：日水会誌，**12**，165 (1944).
3) 清水　亘・日引重幸：日水会誌，**20**，302 (1954).

水産動物肉に関する研究—XXI.
エビ肉エキス中のグリシン含量 味との関連について

清水 亘・藤田眞夫
(京都大学農学部水産学教室)

Studies on Muscle of Aquatic Animals——XXI.
On Glycine Content in Extractive of Shrimps, with Special Reference to Their Taste

Wataru SIMIDU and Masao HUJITA

From the facts that the extractive nitrogen and the amino nitrogen, especially the monoamino fraction nitrogen and the monoamino nitrogen are contained very abundantly in the muscle of the shirmps, and the better the taste of these muscles, the larger these amounts are found, moreover, a tendency shows that these nitrogens are reduced in amount in proportion to the deterioration of the flavour in the course of storage, we have suggested in the previous report[3] that the palatability of the muscle of shrimps was largely attributed to the amount of the amino nitogen, especially to the monoamino acids in their extractives.

To make sure of this assumption, we have estimated the gly cine content in thier extractives. As the result of this examination, the monoamino nitrogen was proved to be contained with the glycine nitrogen in more than a half of it. And yet the tendency to be larger in its amount in the species having the more intense flavour, and to be decreased in the course of storage was shown. By these reasons, the glycine in the meat extractive of the shrimps seems to be one of the most effective tast stuffs in their muscle.

軟体類及び甲殻類はエキス窒素及び同アミノ窒素，特にモノアミノ区窒素及びモノアミノ窒素に富み，それらは美味な種類に多く，また貯蔵中に味の低下と共に減少する等の事実から，私等はモノアミノ窒素が主としてそれらの肉味に関与するものであることを推定した[1)2)3)]。殊にエビ類は魚介肉中最も食味豊かなものであるが，モノアミノ窒素の含量も最も多く，その含量及びモノアミノ区窒素に対する比率が食味の豊かな順位に一致することが明かになり[4)]，この推定が一層確からしいものになつた。

ところでそのモノアミノ窒素は5分間後に大部分が反応を完結するからその主体は α- アミノ酸であり，更に強い甘味を帯びる等の点から低級アミノ酸が主位を占めるものと推察し，まずグリシンを定量してみた。その結果，果してグリシン窒素がモノアミノ窒素の過半を占め，エビ肉の甘味性食味がこれに負うところが多いことが知られた。

実験及び実験結果

試料は前報[3)]のエキス窒素の分布の試験に使用したものと同じであるが，そのうちグリシンの定量を行わなかつたものもあり，それは表から省いた。グリシンは 66 %アルコールで抽出したエキスに燐タングステン酸を加えて塩基を除去し，その濾液についてさきに報告したニトロアニリン酸法[5)]によつて定量した。その結果は表に示す通りである。

1954年7月1日受理

Table 1. The glycine content in the muscle extractive of the various kinds of the shrimp.

Species (1)	Date of analysis	Locality	Monoamino nitrogen (MAN) mg % (4)	Glycine nitrogen (GN) mg %	$\frac{GN}{MAN}\times 100$ (4)
Nectocrangon	Feb. 16	Maizuru	257 295	157	61 53
Kitazakoebi	Feb. 16	〃	276 302	154	56 51
Kurumaebi	May 12	Osaka	239 249	149	63 60
〃 (3)	May 7	〃	(105 128)	(16)	(16 13)
Mizozakoebi	Feb. 16	Maizuru	222 224	146	66 66
Yosiebi	Mar. 6	Osaka	226 246	121	54 49
〃 (2)	Mar. 16	〃	(212 231)	(111)	(52 48)
Sibaebi	May 12	〃	189 191	98	52 51
Iseebi	Mar. 6	Kisyu-Minoshima	184 185	101	55 55
〃 (2)	Mar. 16	〃	(156 159)	(76)	(49 48)
Hokkokuakaebi	Feb. 16	Maizuru	146 160	79	55 49
〃	Mar. 3	〃	166 172	98	59 57
Toyamaebi	Mar. 3	〃	145 179	79	54 44
Taisyoebi (3)	Mar. 7	Osaka	(140 158)	(54)	(38 34)

Notes: (1) These species are ranged in order of the larger quantity of the monoamino nitrogen: Nectocrangon: *Nectocrangon toyamaensis* YOKOYA; Kitazakoebi: *Sclerocrangon boreas* (PHIPPS); Kurumaebi: *Penaeus japonicus* BATE; Mizozakoebi: *Crago delei* (RATHBUN); Yosiebi: *Metapenaeus monoceros* (FEBRICIUS); Sibaebi: *Penaeopsis joyneri* (MIERS); Iseebi: *Panulirus japonicus* (v. SIEBOLT); Hokkokuakaebi: *Pandalus borealis Kröyer*; Toyamaebi: *Pandalus hypsinotus* BRANDT; Taisyoebi: *Penaeus orientalis Kishinouye* (2) Cold stored for 10 days at 5°C, in our laboratory; (3) Get from the public freezer; (4) The upper figures in these columns show the results reacted for 5 minutes, and the under figures show that reacted for 30 minuutes.

この表の試料の配列は仮にモノアミノ窒素の含量の多い順によつたのであるが，前報で詳説したように，味の良否もこの順位にほぼ一致すると思われる。そして表に見るようにグリシン窒素の含量がこの配列順に従つていることは注目に値する。

しかもその含量は（冷凍物を除いて）極めて多く，最低でも 80 mg %，最高は 160 mg % にも及ぶ。これをグリシンに換算すれば実に生肉の 0.4～0.8 %に当る。更にこれがモノアミノ窒素に対して占める割合は 50～60 %或はそれ以上にも達し，モノアミノ窒素の過半がグリシン窒素であることは驚くべきことである。

これらの事実からエキス中のグリシンがエビ肉の食味に大いに関与することが推定される。尚，冷凍物にはグリシンが極めて少く，新鮮物を冷蔵するとその含量が減少することもこの推定を更に裏書きするものと言えよう。なぜならば冷凍物は不味であり，鮮度が落ちると味も亦低下することが知られているからである。

要　　約

（1） エビ肉エキスのモノアミノ窒素は極めて多いが，更にその過半がグリシンで占められている。
（2） グリシンは亦美味な種類に多く，不味な種類に少い。
（3） エビ類は鮮度が落ちると不味になるが，グリシン含量も冷蔵及び冷凍貯蔵によつて減少する。
以上の事実はグリシンがエビ肉の食味に非常に関係が深いことを示す。
本報は文部省科学研究費による業績の一部である。また，試料の種類の検索について東京水産大学教授久保伊津男氏の御教示を仰いだ。併せて謝意を表する。

文　　献

1） 清水亘： 京大食糧科学研究所報告，**9**，1（1952）.
2） 清水亘・竹田正彦： 日水会誌，**18**，233（1953）.
3） 清水亘・日引重幸・柴田栄・武田一雄： 同，**19**，871（1953）.
4） 清水亘・藤田真夫： 京大食糧科学研究所報告，**14**，18（1954）.
5） 清水亘・藤田真夫・遠藤金次： 日水会誌，**20**，305（1954）.

水産動物肉に関する研究 XXII.
イカ類のエキス窒素及びグリシン含量について

遠藤金次・藤田眞夫・清水 亘
(京都大学農学部水産学教室)

Studies on Muscle of Aquatic Animals—XXII.
On Distribution of Extractive Nitrogens and Free Glycine Content in Squids

Kinji ENDO, Masao HUJITA and Wataru SIMIDU

The distribution of the extractive nitrogens and the free glycine content in the muscle of the various kinds of squids have been investigated with special reference to their taste.

The amino nitrogen, especially the monoamino nitrogen was found to be contained in rich amount in all species, and so in larger amount in the kinds having the better taste. It seems to be a property common to the shrimps and the Mollusca.

The glycine content in their extractives showed a tendency containing less amount in the unsavoury kinds, and larger amount in some of the palatable kinds contained over half of the monoamino nitrogen by way of the nitrogen. It is very probable therefore that the glycine is one of the essential taste stuffs in the squid muscles. However, as even in such squids having the best flavour, some of them contain the glycine in small quantity, we are to inquire into the reason why it was so occurred.

イカ肉[1]及びするめ[2]のエキス窒素の分布は種類によつてかなり大きい変差があり，しかも美味な種類は特にエキス窒素，モノアミノ区窒素，及びモノアミノ窒素の含量が多いことを前に報告したが，その後更に多数の試料について検討してそれを確めた。

イカ類ばかりでなく貝類[3]及びエビ類[4]についても同様の事実が認められ，特にモノアミノ窒素がこれらの肉味に関連をもつらしいことが明かにされたので，個々のモノアミノ酸の含量について観察する必要に迫られている。エビ類については既にグリシンの含量が測定され[5]，それがほぼ美味な種類の順位に一致する結果が得られた。それでイカ類についても同様の調査を行つてみた。イカ類の場合にも美味な種類にその含量の多い例が多数見られたが，美味な種類にも含量の少い例もあり，エビ類の場合のように決定的結果は得られなかつた。これについては季節的変化等も併せ考え，今後尚検討を試みなければならない。

実験及び実験結果

取扱つた試料の出所及び一般分析結果は Table 1 の通りである。各試料は大抵前夜漁獲され翌朝市場に出荷されたものをその日のうちに処理したので何れも新鮮なものであつた（揮発性塩基窒素含量参照）。水分は 80 ±1%，全窒素は3%位のものが多く，白身魚肉程度であることは前報と一致する。

エキス窒素の定量は常法に従い，グリシンは私等のニトロアニリン酸法[6]によつた。その結果は Table 2 の通りで，各窒素間の比率を Table 3 に示した。各区アミノ窒素の値はバンスライク法5分間反応である。

エキス窒素は 700～900 mg% で非常に多く，赤身魚類の最高に匹敵することは既に前報でも述べた通りである。そのうちアミノ窒素はエビ類には劣るが，白身魚肉より遙かに多く，大抵は赤身魚肉よりも多い。

1954 年7月 17 日受理

そのエキス窒素に対する比率もエビ類と魚類の中間に位する。そしてその含量及び比率は不味なスルメイカに少く，美味なケンサキ，ヒラケンサキ，アオリイカ，及びコウイカに多い。

Table 1. The history of the materials used in the present experiments.

Species	Date of catch	Locality	Moisture (%)	Total nitrogen (TN) mg%	Volatile base nitrogen (mg %)
Surumeika	Feb. 22	maizuru	81.3	2,780	16.0
〃	Oct. 11	〃	80.3	—	14.9
〃	Nov. 15	〃	81.5	2,728	15.2
Kensaki	Jan. 14	〃	80.7	2,896	13.4
〃	Mar. 16	〃	79.1	3,215	14.5
〃	Oct. 29	miyazu	79.3	—	14.0
Hirakensaki	Nov. 15	maizuru	79.8	3,091	13.9
Aoriika	Feb. 22	〃	79.8	3,145	14.1
〃	Oct. 19	miyazu	79.2	—	16.4
〃	Nov. 15	maizuru	80.3	2,915	14.0
Kŏika	Mar. 16	〃	78.9	3,465	14.0
〃	Oct. 29	miyazu	79.2	—	14.1

Notes : Surumeika *Ommatostrephes sloani pacificus*, STEENSTRUP ; Kensaki *Loligo kensaki* WAKIYA & M. ISHIKAWA (*Loligo edulis* HOYLE); Hirakensaki *Loligo chinensis* GRAY Aoriika *Sepiotenthis lenoniana* FÉRUSSAC ; Kŏika *Sepia esculenta* HOYLE.

Table 2. The distribution of the nitrogens in the extractive of the various kinds of squid. mg. per 100 g.

Species	Date of catch	Extractive nitrogen (EN)	Amino * nitrogen (AN)	Monoamino fraction nitrogen (MFN)	Monoamino nitrogen (MN)	Glycine nitrogen (GN)
Surumeika	Feb. 22	783	112	199	86	8.4
〃	Oct. 11	816	—	—	—	22.6
〃	Nov. 15	730	89	159	52	13.1
Kensaki	Jan. 14	700	204	247	127	10.1
〃	Mar. 16	873	211	338	112	7.9
〃	Oct. 29	898	—	—	—	61.5
Hirakensaki	Nov. 15	734	267	321	193	81.9
Aoriika	Feb. 22	836	215	314	180	13.0
〃	Oct. 19	903	—	—	—	68.3
〃	Nov. 15	736	240	319	168	86.8
Kŏika	Mar. 16	831	228	317	138	10.5
〃	Oct. 29	859	—	—	—	16.0

* Shows the results reacted for 5 minutes by van Slyke method.

Table 3. The relations among each several fraction nitrogens. ×100

Species	Date of catch	$\frac{EN}{TN}$	$\frac{AN}{EN}$	$\frac{MFN}{EN}$	$\frac{MN}{MFN}$	$\frac{GN}{EN}$	$\frac{GN}{MN}$
Surumeika	Feb. 22	27.9	14.3	25.3	43.2	1.1	9.8
〃	Oct. 11	—	—	—	—	3.0	—
〃	Nov. 15	26.8	12.2	21.8	32.5	1.8	25.3
Kensaki	Jan. 14	24.2	29.1	35.4	51.0	1.6	7.9
〃	Mar. 16	27.1	24.2	38.6	33.0	0.9	7.1
〃	Oct. 29	—	—	—	—	6.8	—
Hirakensaki	Nov. 15	23.7	36.4	43.8	60.0	11.1	42.7
Aoriika	Feb. 22	26.6	25.7	37.7	57.1	1.6	7.3
〃	Oct. 19	—	—	—	—	7.4	—
〃	Nov. 15	25.2	32.6	43.3	52.8	11.8	51.6
Kŏika	Mar. 16	24.0	27.4	37.9	43.6	1.3	7.5
〃	Oct. 29	—	—	—	—	1.9	—

モノアミノ区窒素及びそのエキス窒素に対する比率は魚類に比べて特に多いということはないが，それに含まれるアミノ窒素（モノアミノ窒素）は非常に多く，この点は軟体類及び甲殻類の特性であることは前報

でもしばしば述べたところである。従つてモノアミノ窒素がモノアミノ区窒素中で占める比率は非常に高く，多いものは 50 %以上に及ぶ。しかもその含量及び比率共に美味な種類に多く，エビ類の美味な種類よりは劣るが，多いものはエビ類の不味な種類に優る。

グリシン含量はエビ肉より少く，多いものでエビ類の不味な種類に等しいか又はそれよりやや多い程度である。また種類及び個体によつて含量がまちまちで，美味な種類の中でも少いものもあり，これをイカ肉の味を構成する主成分とするには尚疑問が残される。しかし多いものは窒素として全エキス窒素の 10 %を越し，モノアミノ窒素の 50 %以上を占め，しかも不味な種類には少く，美味な種類に多いものが見受けられるから，イカ肉の食味に関連して主要な役割をもつことは想像される。美味な種類に時として含量の少いものがあるのは，季節的の味の変動に伴う変異によるのか，或は食味を構成する他の成分との間に相関々係が存するのか，今後のより広い調査の結果に期待がかけられる。

要　　約

（1） イカ肉エキスはアミノ窒素及び特にモノアミノ窒素が多く，しかもその含量及びエキス窒素に対する比率は美味な種類に多い。このことは既報のイカ肉及びするめの場合に一致し，また貝類及びエビ類にも共通した事実である。

（2） グリシン含量は不味な種類には少く，美味な種類に多いものがみられ，多いものはモノアミノ窒素の過半を占める。それ故にグリシンがイカ肉の食味を構成する主要な成分であることが推定される。

（3） しかし美味な種類にも時としてグリシン含量の少いものもあり，その点は今後尚検討の余地が残される。

本報は文部省科学研究費による業績の一部である。

文　　献

1） 清水　亘・竹田正彦：日水会誌，**18**，233，(1952)．
2） 清水　亘：京大食糧科学研究所報告，**9**，1，(1952)．
3） 清水　亘・日引重幸・柴田　栄・武田一雄：日水会誌，**19**，871，(1953)．
4） 清水　亘・藤田真夫：京大食糧科学研究所報告，**14**，18，(1954)．
5） 清水　亘・藤田真夫：日水会誌，**20**，　(1954)．
6） 清水　亘・藤田真夫・遠藤金次：日水会誌，**20**，305，(1954)．

肝油の濃縮に関する研究—I. 溶媒の選定に対するペーパークロマトグラフィーの応用について(その1)

舟木好右衛門・稲垣 誠
(東京工業大学資源化学研究所)

Studies on the Concentration of Liver Oils—I. Application of Paper Chromatography for Selecting Solvent

Koemon Funaki and Makoto Inagaki

The concentration of liver oils by the solvent extraction was already studied by Dombrow, Buxton, Gloyer, Passino and Abe etc., but they have little studied on the method for selecting the solvent.

To find the suitable solvent in the concentration of liver oils, chromatography method was proposed by the authors, and the results are summerizedas follows :

(1) The chromatography method is useful for selecting the solvent of liver oils.

(2) Aniline and picoline have the possibility as the new solvent in the concentration of liver oils, if it is possible to separate out the solvents from the liver oils in any way.

(3) It is considered that the solvent actions of furfural and of isopropanol are due to not only Van der Waals force but also mutual action of π-electrons in the unsaturated bond.

I. まえがき

溶媒による肝油の濃縮に関しては B. A. Dombrow[1] がイソプロパノールを使用して 119000 単位のサメ油から 274000 単位の油を，L. O. Buxton[2] が同一溶媒で 103000 単位のサメ油から 262000 単位の油を得，更に同氏[3] はそれぞれメタノール及びエタノールを用いて原肝油の 50% 或はそれ以上に単位をあげている。又 S. W. Gloyer[4] はカウンターカレント法でフルフラールを用い 17000 単位のサメ肝油から 82 000 単位の油を，H. J. Passino[5] はプロパンを用い 2000 単位のタラ肝油から 41000 単位の油を得，阿部芳郎[6] もまたフルフラールを使用して原肝油の約3倍の濃縮油を得ている。

しかしながら溶媒法において最も重要な問題である肝油の濃縮に適する溶媒の選定法についての研究は極めて少なく，わずかにこれに関連した文献としては Freeman[7] が経験的な法則としていわゆる "Freeman の法則" を発表しているに過ぎない。すなわち氏は不飽和度の高いグリセリド油の抽出における溶媒分子の活性基について論じている。

筆者等は溶媒選定の一方法としてペーパークロマトグラフィーを使用する方法を提案し新溶媒の選定を目的として種々の溶剤について検討し興味ある結果を得たのでそれについて報告する。

II. 実験方法

ペーパークロマトグラフィーにおいて溶媒を異にすれば同一溶質でも Rf 値(溶質の展開距離と溶媒の展

1954 年 7月2日受理

開距離との比）が異なる事は周知の事実である。

溶媒による肝油の濃縮は溶媒とビタミンA との affinity にもとづくものと考えられるので各種溶媒によるペーパークロマトグラフィーを行えば affinity の強弱によつて Rf 値は異なるであろうし，また肝油濃縮溶媒には共通した結果が得られるものと考えて本法を使用した。

脂溶性ビタミンの Rf の測定については 1949 年 S. P. Datta[8] の報文があるが濾紙の前処理にはこの方法を適用した。すなわち東洋濾紙 No. 50 の濾紙片（巾 2 cm 長さ 35 cm）を硫酸アルミニウム溶液に浸漬し，ついで 2 N アンモニヤで処理して水酸化アルミニウムを濾紙に附着させ流水中で 5 時間水洗後 90°C. にて乾燥した。

試料肝油： スケトウダラ肝油（鹸化価 184.5，沃素価 161.8，ビタミン価 19510 国際単位）

使用溶剤： フルフラールは市販品を減圧蒸溜し Kp_{25}：72°C. の溜分；エタノールは 99 %；メタノールは 80 % メタノール；他は市販一級品を使用した。

実験装置： Winsten 氏法

原点を濾紙の一端より 5 cm に 0.01 乃至 0.02 cc. とり一次元下降法により各種溶剤で 25 cm 展開後，三塩化アンチモンによりビタミンAを呈色せしめた。

III. 実験結果及び考察

1. 濾紙前処理条件の影響

濾紙の前処理条件による Rf の変化は当然考えられるのでまず溶媒として石油エーテル，フルフラール，メタノールを使用し (1) 未処理 90°C. 乾燥 (2) $^1/_{10}$ モル 硫酸アルミニウム 3 時間処理 (3) $^1/_5$ モル 硫酸アルミニウム 10 分，1 時間，3 時間，24 時間処理 (4) 1 モル 硫酸アルミニウム 3 時間処理について硫酸アルミニウムの濃度変化及び浸漬時間の差異の影響を検討した結果は Fig. 1 の如くであつてフルフラール及びメタノールについては前処理条件変化の影響は認められないが石油エーテルでは未処理のペーパーより処理した方が Rf の範囲が収斂する傾向が見られた。

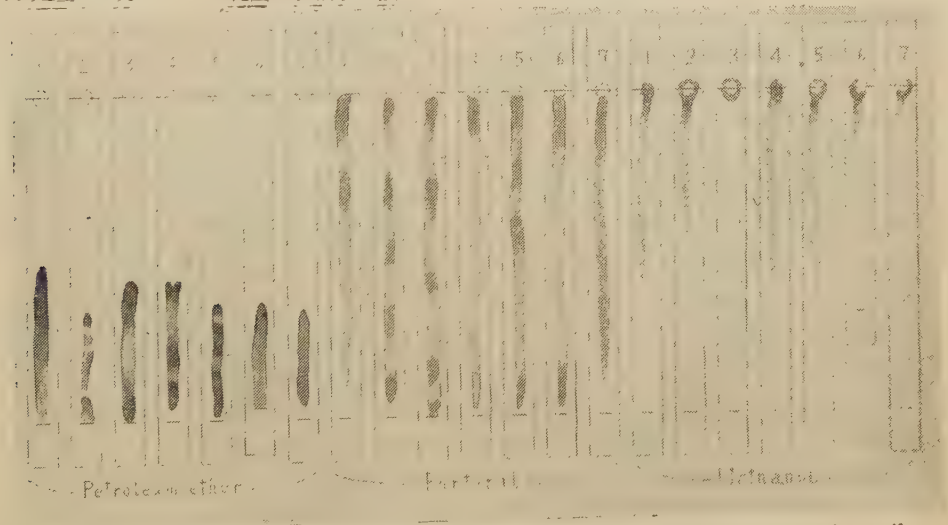


Fig. 1. One-dimentional chromatograms of Vitamin A contained in cod liver oil (Effect due to the conditioning of filter paper).

1 : No treated, 90°C. dry
2 : Treated with $^1/_{10}$ Mol $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, dipped for 3 hrs.
3 : Treated with $^1/_5$ Mol $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, dipped for 10 mins.
4 : Treated with $^1/_5$ Mol $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, dipped for 1 hr.
5 : Treated with $^1/_5$ Mol $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, dipped for 3 hrs.
6 : Treated with $^1/_5$ Mol $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, dipped for 24 hrs.
7 : Treated with $^1/_5$ Mol $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, dipped for 3 hrs.

2. 各種溶剤によるクロマトグラフィー

濾紙の前処理条件の影響についての実験結果から処理条件が異なつても大きな差異が認められない事が判つたので各種溶剤の比較検討を次に行つた。すなわち DATTA の最適条件とする 65 g/l（約 1/10 モル）の硫酸アルミニウム処理により水酸化アルミニウムを附着させた濾紙を使用し各種溶剤例えば C_1～C_4 の 1 価

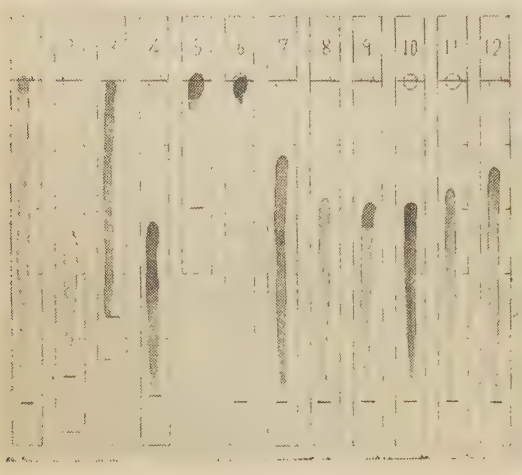


Fig. 2. Chromatograms by various kinds of solvent—I.

1：	Ethanol	7：	Acetone
2：	n-Propanol	8：	Methyl acetate
3：	iso-Propanol	9：	Ethyl acetate
4：	n-Buthanol	10：	Butyl acetate
5：	Glycerine	11：	Kerosene
6：	Ehylene glycol	12：	Solvent naphtha

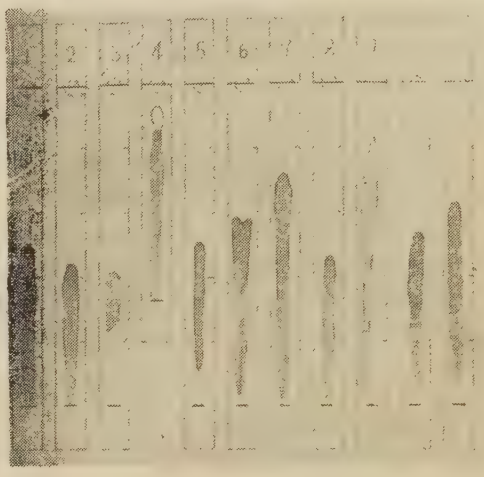


Fig. 3. Chromatograms by various kinds of solvent－Ⅱ.

1：	Tetrahydrofurane	7	Xylol
2：	Benzol	8	Pyridine
3：	Benzaldehyde	9	Picoline
4：	Aniline	10	Pyperidine
5：	Nitrobenzol	11	n-Ethylpyperidine
6：	Toluol		

肪属アルコール，フラン核を有するものとしてテトラヒドロフラン，ベンゾール系としては側鎖に NH_2，OH，CH_3 を有するもの，ピリヂン系としてはピリヂン，ピペリヂン及びその誘導体の若干等比較的入手し易い溶剤についてクロマトグラフィーを行つた。

その実験結果は Fig. 2—3 に示されるように石油エーテルの如く Rf 値の大なる方へ呈色反応の現われる型，フルフラールの如く殆んど全域に現われる型及びエチレングリコールの如く Rf 値零に近い型の三型に大別出来る。

この結果よりみると従来使用されている溶媒はフルフラール型か，エチレングリコール型或は石油エーテル型であつてもフルフラール型に近いものが使用されていることが判つた。この事実にもとづいて現在までに使用されていない溶剤について筆者等の実験した範囲で検討して見るとアニリン，ピコリン，キシロール，ソルベントナフサ等は適当な分離法が見出せれば肝油濃縮の可能性のある事を示している。

3. 展開油脂の性状

展開油脂の性状については上述の実験では不明であるのでその性状を定性的に知る目的を以て原肝油に沃素価の比

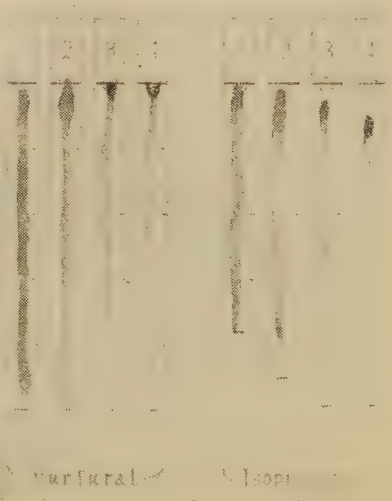


Fig. 4. Differences of chromatogram due to the concentration of liver oil.

1：	100 %	liver oil
2：	50 %	liver oil
	50 %	camellia oil
3：	20 %	liver oil
	80 %	camellia oil
4：	10 %	liver oil
	90 %	camellia oil

較的低い油として椿油を 50 %，80 %，90 % 混合して沃素価を逐次低下させ，それぞれイソプロパノール，フルフラールを溶媒としてペーパークロマトグラフィーを行つた。

Fig. 4 はその結果であつてフルフラールにおいては沃素価を低下させる程原点附近と展開部分との呈色の差が大になる。この事は肝油のクロマトグラフィーの展開部油脂は不飽和度の高いものであろうことを推測させる。又イソプロパノールにおいては呈色部が次第に原点を離れて来ることから不飽和度の低い油脂の方が展開され易いことを示していると思われる。

4. 抽出機作の考察

溶媒による抽出は溶質分子と溶媒分子の相互作用にもとづく事は明かであり，この相互作用は両分子間の電子系における静電気的相互作用によると考えられる。

すなわちいわゆる Van der Waals 力によるか或は分子化合物，水素結合をつくる場合も考えられる。

Van der Waals 力による場合は双極子能率が当然影響して来るので双極子能率と溶媒抽出能力との間に何等かの順列が見られないであろうかと考えたが Table 1 に示される如く例えばプロパノールとイソプロパノールは双極子能率が同一値であるがプロパノールは肝油の濃縮溶媒としては使用し得ないので双極子能率の数値のみからは溶媒としての可能性は論じられない。立体障碍，メチル基の空間充塡効果等種々の原因もまた考慮しなければならない。例えば安息香酸メチルエステルのアルカリによる加水分解速度がオルソの位置にメチル基が入ることによつて遅れ更にメシチン酸エステルではアルカリの作用が完全に遮蔽されるように，プロパノールとイソプロパノールでは末端基が前者はメチル基 1 であるに対し後者は 2 であることから双極子能率が同値でも油脂或はビタミンとの親和力に相違が出て来ると考えられる。

Table 1. Dipole Moments[9] (10^{-18} C.G.S.esu).

Sample	Moment	Method
Methyl alcohol	1.73	Gas (Opt.*)
Ethyl alcohol	1.72	〃
n-Propyl alcohol	1.66	C_6H_6 (Opt.)
iso-Propyl alcohol	1.66	〃
n-Butyl alcohol	1.65	〃
Acetone	2.97	Gas (Opt.)
Furfurl	3.57	C_6H_6 (Opt.)
Tetrahydrofurane	1.71	〃
Aniline	1.52	〃
Nitro benzene	3.90	〃
Toluene	0.52	〃
Pyridine	2.21	〃
Ethylene glycol	1.50	〃

* "Opt." indicates the refractive index mehod.

つぎに水素結合については分子構造上からイソプロパノールの場合は当然考えられるがフルフラールの場合は考え難い。むしろ抽出油が原肝油より沃素価の高い事実から不飽和結合の C 原子の有する π 電子の相互作用の可能性が考えられる。この点に関しては更に稿を改めて論じたいと思う。

IV. 摘　　要

以上の結果及び考察を要約すればつぎのようである。

1. 溶媒による肝油の濃縮における溶媒選定の一方法としてペーパークロマトグラフィーを使用し得る。
2. アニリン，ピコリン等は抽出油より適当な分離法が見出せれば新溶媒としての可能性を有している。
3. フルフラールで展開される油は不飽和度の高いものであろうと思われる。
4. 溶媒抽出の機作については Van der Waals 力のみでなく分子中の π 電子の作用を考える必要がある。

終りに臨み財団法人工業振興会常務理事井上啓次郎博士及び原肝油を供試して戴いた大東油脂工業株式会社の方々に厚く感謝する。

V. 文　　献

1) B.A. Dombrow : U.S.P. 2380418 (1945).
2) L.O. Buxton : U.S.P. 2380414 (1945).

3) L.O. Buxton : U.S.P. 2347460 (1944).
4) S.W. Gloyer : *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 228 (1948).
5) H.J. Passino : *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 280 (1949).
6) 阿部芳郎：工化，**54**，229 (1951).
7) S.E. Freeman : U.S.P. 2200391 (1940).
8) S.P. Datta : *Biochem. J. Proc.*, **44**, XLIII (1949).
9) N.V. Sidgwick. : *Trans. Faraday Soc.*, **30**, Appendix (1934).

肝油の濃縮に関する研究—Ⅱ. 溶媒の選定に対するペーパークロマトグラフィーの応用について（その2）

稲垣 誠・舟木好右衛門
（東京工業大学資源化学研究所）

Studies on the Concentration of Liver Oils—Ⅱ. Application of Paper Chromatography for Selecting Solvent

Makoto Inagaki and Koemon Funaki

In succession to the first report, the distribution and the characteristics of liver oils on chromatogram in the cases of furfural and isopropanol were pursued by the so-called chromatopile method.

The measured values are given in Table 1, 2 and Fig. 2, and it has been proved that the nature of oil-portion developed by furfural is differ from by isopropanol.

With the results obtained, some considerations were given on the mechanism of solvent extraction.

I. まえがき

前報[1]において肝油の溶媒抽出における溶媒選定の一方法としてペーパークロマトグラフィーを用いることを提案し種々の溶剤について溶媒としての適応性を検討したが展開油脂の分布，性状には殆んど触れなかつた。

本報においてはやゝ多量の試料を用い H.K. Mitchell[2] によつて 1949 年考案されたクロマトパイル法により油脂の分布，性状を検討し，あわせて溶媒抽出の機作についても若干の考察を試みたのでその結果を報告する。

II. 実験方法

試料肝油： スケトウタラ肝油（鹸化価 184.5，沃素価 161.8，ビタミン価 19510 国際単位）

使用溶剤： フルフラールは市販一級品を減圧蒸溜して Kp_{25}：72° C．の溜分；エタノールは 99 %；メタノールは 80 %；イソプロパノールは市販一級品を使用した。

濾紙： 東洋濾紙 No. 131（円形，径 7 cm.）を前報同様 S.P. Datta[3] 氏法によりアルミナを附着せしめた。

実験操作： 第 1 図の装置により 1 回の実験に濾紙 500 枚を使用した。すなわち試料を浸透させた濾紙 50 枚を Fig. 1 (3) におきその下に 450 枚の濾紙を重ねて強く緊め (1) より溶剤を (2) に受け (2) の底部穿孔より濾紙に拡散展開させる。溶媒が (4) の部 450 枚展開した処で直ちに次の 5 区分に分離した。すなわち試

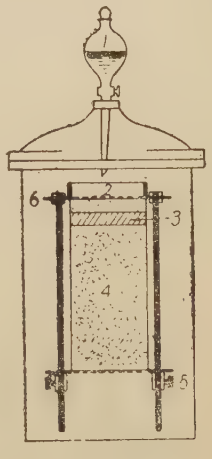


Fig. 1. Experimental apparatus (so-called chromatopile).
1 : Solvent
2 : Solvent distributor
3 : Filter paper discs containing sample
4 : Filter paper discs
5 : Clamp
6 : Perforated stainless steel plate

1954 年 7 月 2 日 受理

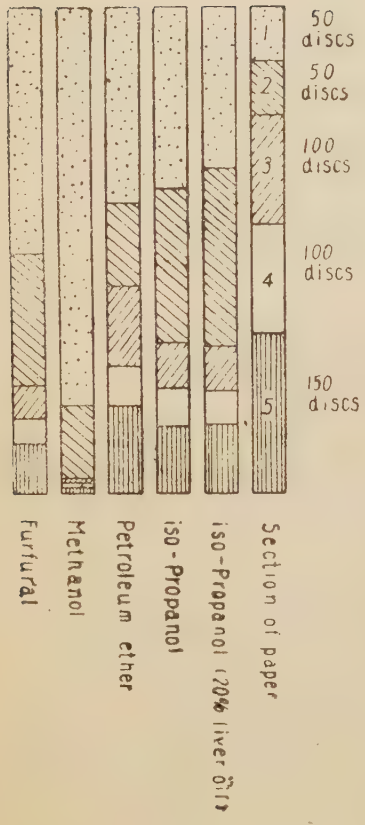


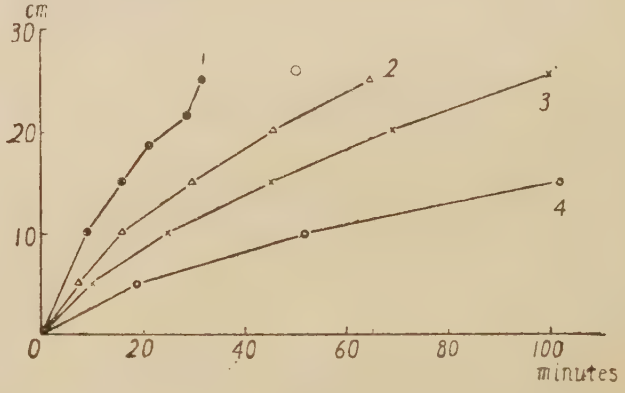
Fig. 2. Distribution of oil.

料を予め浸透させた 50 枚 (No. 1), 以下第1図 (4) の部を上から 50 枚, 100 枚, 100 枚, 150 枚 (それぞれ No. 2, No. 3, No. 4, No. 5,) とした。この様に分離した濾紙をソックスレー装置によりエーテル或は石油エーテルを用いて油脂の抽出を行い, 次いで減圧蒸溜 (フルフラールの場合は減圧水蒸気蒸溜) により溶剤と完全に分離して収率及び特数を調べた。

III. 実験結果及び考察

1. 収　　率

メタノール, 石油エーテル, フルフラール及びイソプロパノールを溶媒として使用したがメタノール, フルフラール及びイソプロパ



1 : Petroleum ether
2 : Methanol
3 : Furfural
4 : iso-Propanol

Fig. 3. Dispersion velocity of solvents.

ノールにおいては前報のクロマトグラムの肉眼観察の結果と近似した結果が得られている (Fig. 2)。更にイソプロパノールについて不飽和度を低下させた油を比較して見ると No. 2 の区分の増量が認められる。すなわち不飽和度の低い油脂の方が展開され易いことを示している。石油エーテルの場合は前報の結果と全く異なつて No. 1 及び 2 の部分に多量の油が残つているがこれは溶媒の展開速度に起因すると思はれる。Fig. 3 は前報クロマトグラフィーの際の各溶媒の展開速度であるが石油エーテルは非常に速い。從つて円壔形をなすクロマトパイル法においては中央部の試料が展開されずに残る結果であつて前報の石油エーテルによる肝油分布を知る目的にはかかる方法は使用し得ない。すなわち展開速度の速い溶剤はクロマトパイルに使用する事は不適当である。

2. 展開油脂の性状

S.W.Glover[4] によればフルフラールによる抽出油の沃素価は原肝油より高くなつているが本実験結果(Table 1—2)においても不飽和度の高い油が展開して来る傾向を示している。これに反してイソプロパノールの場合は不飽和度の低い油が展開して来る傾向にあることが判つた。

Table 1. Characteristics of liver oils in each section

Oil used : Cod liver oil. (Saponification value 184.5, Iodine value 161.8, Vitamin potency 19510 I.U.)

Solvent : iso-Propanol

Section No.	No. of discs	Yield (%)	Iodine value	Sap. value	Potency of oil (I.U.)
1	50	33.3	165.8	182.7	17990
2	50	28.6	162.0	182.5	19890
3	100	8.6	164.9	183.1	16100
4	100	7.0	157.5	191.5	14020
5	150	12.7	137.4	198.9	17240

Solvent : Petroleum ether

Section No.	No. of discs	Yield (%)	Iodine value	Sap. value	Potency of oil (I.U.)
1	50	39.0	166.7	184.8	19960
2	50	17.0	152.8	194.6	20640
3	100	16.0	165.5	188.5	15780
4	100	8.0	167.8	188.6	17350
5	150	18.0	152.7	171.8	18320

Solvent : Methanol

Section No.	No. of discs	Yield (%)	Iodine value	Sap. value	Potency of oil (I.U.)
1	50	80.4	137.5	174.5	19450
2	50	15.2	148.2	170.1	20100
3	100	0.9	68.1	—	—
4	100	0.9			
5	150	1.3	71.7	—	—

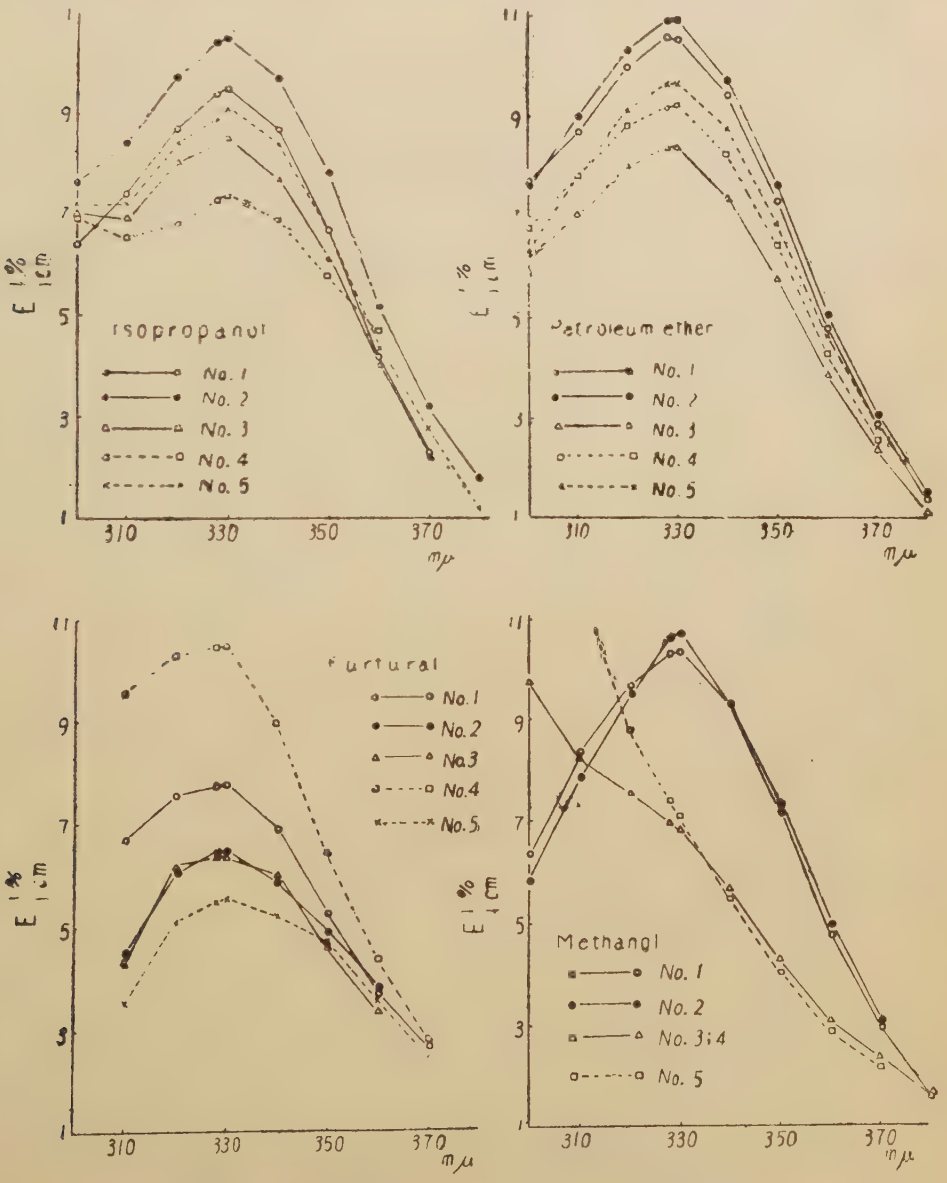


Fig. 4. Absorption curves of liver oil in each section.

Table 2. Characteristics of liver oils in each section.

Oil used : Cod liver oil (Saponification value 184.5, Iodine value 161.8, Vitamin potency 19510 I.U.)
Solvent : Furfural

Section No.	No. of discs	Yield (%)	Iodine value	Sap. value	Potency of oil (I.U.)
1	50	40.9	143.3	181.6	14720
2	50	22.2	161.4	188.4	12260
3	100	5.6	165.8	—	11910
4	100	4.3	184.1	—	19850
5	150	8.5	150.8	—	10550

Oil used : Liver oil 20 %, Camellia oil 80% (Saponification value 192.2, Iodine value 109.8, Vitamin potency 1470 I.U.)
Solvent iso-Propanol

Section No.	No. of discs	Yield (%)	Iodine value	Sap. value	Potency of oil (I.U.)
1	50	32.6	108.5	196.1	1340
2	50	35.2	111.8	190.5	2765
3	100	8.8	107.6	197.2	—
4	100	7.1	107.9	197.5	2197
5	150	14.2	96.5	196.7	—

又ビタミンAの分布についてもフルフラールとイソプロパノールではピークの位置が異なつておりイソプロパノール，石油エーテル，メタノールは No. 2 の区分が最も高いビタミン価を示すがフルフラールにおいては No. 4 が高い値を示している (Fig. 4)。

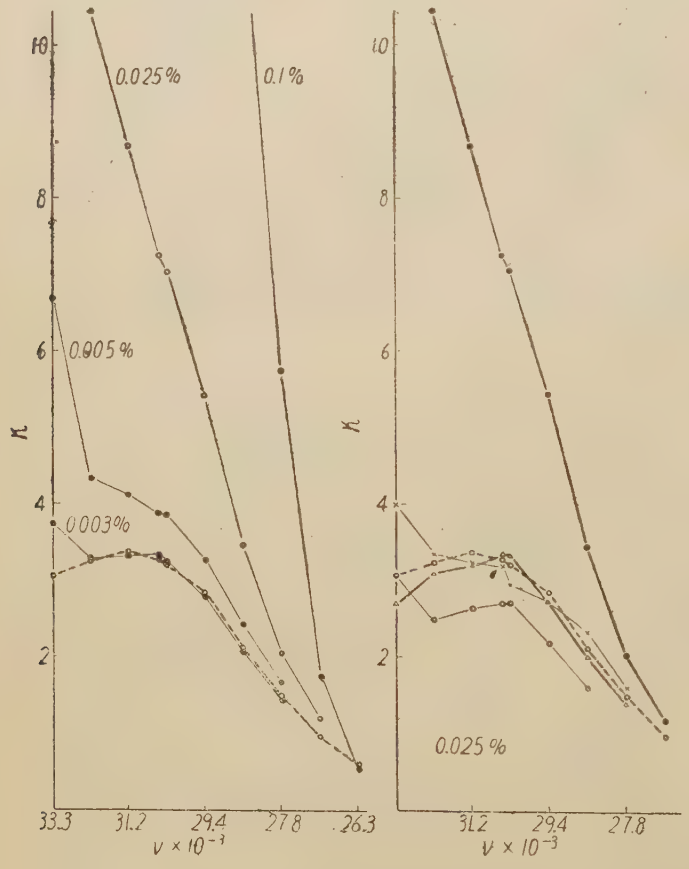


Fig. 5. Effect of solvent on the absorption curve.
●—● Furfural (in chloroform)
×—× Tetrahydrofurane (〃)
△—△ iso-Propanol (〃)
□—□ n-Propanol (〃)
○·····○ Chloroform only

この事実からフルフラールとイソプロパノールは共に肝油濃縮の溶媒として使用されるがその機作は異なるのではないかと推定される。

3. 抽出機作の考察

前報において溶媒抽出の機作については Van der Waals 力のみでなく分子の二重結合にあづかるπ電子の作用をも考える必要があると述べた。ビタミンAの 328 mμ にあらわれる吸収帯はビタミンA分子中の π 電子によるものと考えられる（例えばビタミンA分子を構成する β-Yonone は 298 mμ 附近に，又ビタミンAのエポキサイドは 280 mμ 附近に，更にブタヂエンが重合度の増加と共に長波長にずれることからビタミン分子中の5個の二重結合に関係していることが判る）が，若しビタミンAが溶媒抽出において溶媒との間に水素結合，分子化合物等をつくるならば 328 mμ にあらわれる吸収帯は当然 red shift ($\pi \rightarrow \pi^*$) か blue shift ($n \rightarrow \pi^*$) しなければならぬと考えられ

る。

そこで肝油のクロロホルム溶液に溶媒を少量加えて吸収帯の変化を見た。すなわちフルフラールにおいては加える量が多いとビタミンの吸収帯のピークが消失するので濃度を極く微量に低下して行くと肝油の通常測定のピークに収斂してしまう(Fig.5)。この結果からフルフラールとビタミンAとの間ではπ電子がDonor 或は Acceptor として吸収スペクトルに判然する程の相互作用をしていないということが判つた。いゝかえればフルフラールとビタミンAは分子化合物をつくつていない。

次にイソプロパノールの場合は Fig. 5 に示されるように僅かに red shift しているように思われる。しかし今後更に検討して見ないと断定的なことは云い得ないがフルフラールとイソプロパノールとは抽出機作が異るのではないかとこの事実からも考えられる。

IV. 摘　　要

以上の結果を要約すればつぎのようである。

1. クロマトバイルは展開速度の遅い溶媒には使用し得るが速いものには不適当である。
2. イソプロパノール及びフルフラールによる肝油濃縮はその機作がそれぞれ異なると推定される。
3. フルフラール抽出においてフルフラールとビタミンAは分子化合物をつくつていないと考えられる。

終りに臨み財団法人工業振興会常務理事井上啓次郎博士，吸収スペクトル測定に際し御便宜を与えて下さつた国立予防研の内田，河端両氏及び東海区水研の平尾氏の御好意に感謝する。

V. 文　　献

1) 舟木，稲垣：水産学会講演 (1953. 11).
2) H.K.Mitchell : *Science*, **110**, 278 (1949).
3) S.P.Datta : *Biochem. J.Proc.*, **44**, XLIII (1949).
4) S.W.Gloyer : *Ind. Enq. Chem.*, **40**, 228 (1948).

魚肉のビタミンAに關する研究—Ⅱ.
体側の左右によるビタミンA含量の差異

平尾 秀一・山田 充阿彌・菊地 嶺
(東海区水産研究所)

Vitamin A in Fish Meat—Ⅱ.
Variation in the Vitamin A Content in Fish Meat by the Body Side.

Shuichi HIRAO, Juami YAMADA and Ryô KIKUCHI

In the previous work when the authors studied the vitamin A content in fish meat by the anatomical locality, all the samples were taken from one side of the bodies.

The present paper deals with the difference in vitamin A content of the meat sampled from the left and right sides of fish body.

In the sardine, a filefish *Cantherines modestus*, *Prometthichthys prometheus* and harvest fish *Pampus argenteus*, the vitamin A content in meat is not always equal to each other side of the body (Tables 1～5, Figs. 1,2).

In flatfishes, the vitamin A content in meat of the eyed sides are higher than that in the blind sides. In the case of meat of flounder, *Paralichthys olivaceus*, the difference in vitamin A content between both sides is remarkable on the surface layer but very small on the inner layers (Tables 6～8, Figs. 3, 4).

前報[1]に於て著者等は魚肉のA* 含量は同じ魚体内に於ても部位によつて相違することを述べたが，その実験に用いた試料肉はすべて魚体の一方の側からのみ採取し，体側の左右に於ける肉のA含量の差異には触れなかつた。本報に於ては此の点を数種の魚について調べた結果を報告する。

ヒラメ，カレイ類の如く体の左右（表裏）の形状が明瞭に相違するものを除けば，多くの魚類の外型は脊椎骨に関して左右対称型である。しかしこれらの魚類に於ても内臓諸器官の形状や配置状況は必しも左右対称になつていない。特に肝臓の形状が著しく左右非対称型になつている魚種も少くなく，又，マナガツオの類に於ては，肝臓，幽門垂が各々二個に分れ腹腔内の左右に一ケ宛互に独立して存在し，その大さにも著しい差が認められる。

末広[2]は生簀中に飼いならされたイワシは多くの場合，clockwise に旋廻して游泳し，又このイワシを水中から取出して窒息死させると，右屈に硬直するものの数が左屈に硬直するものの二倍近くに達することを見出し，この現象はイワシは右側の筋肉が発達している為に起るものであると述べている。

この様に体の左右の筋肉が機能的にも多少相違するものとすれば，そのA含量にも何等かの差異のある事が予想せられる。

実 験 方 法

供試魚としては体型の左右対称の例として，マイワシ，ウマヅラハギ，クロシビカマス（スミヤキ）体型は左右対称であるが内臓が特に非対称の例としてマナガツオ，体型の非対称の例として，ヒラメ及び各種のカレイ類を用いた。其他の実験方法は前報と同様である。なお本報にいう魚体の左右とは魚体の背部を上に

1954 年 12 月 2 日受理 東海区水産研究所業績 B 第 188 号（印刷費負担）

* ビタミン A を単に A と略記する。

腹部を下にし，尾部を手前に向けた時の左右である。

実 験 結 果

Table 1. マイワシのビタミン A
Vitamin A of sardine.

体長 Body length	体重 Body weight	性別 Sex	肉 100 g 中の A Vitamin A in 100 g of meat 左側 Left side I.U./100 g	右側 Right side I.U./100 g
cm	g			
21.0	114	♀	137	183
19.8	105	♂	124	100
20.5	97	♂	161	115
20.5	94	♂	102	67
19.4	88	♂	167	119
19.2	86	♂	112	162

1. マイワシ

昭和29年3月26日築地魚市場で購入したものを試料とした。内臓と皮とを丁寧に除き体の左右の肉を全部取ってAを測定した結果は，第1表の如くで左右の肉のA含量が著しく相違する結果が得られた。

この結果に於ては左側にA含量が高い個体が多かったが常にそうであるか否かは本実験の範囲ではまだ明かではない。

2. ウマヅラハギ

同年3月2日真鶴にて入手した。第1図に示す部位の夫々対称の箇所から試料肉を取りAを測定し，第2表の値を得た。

測定した三ケ所のA含量は何れも右側が稍高かった。

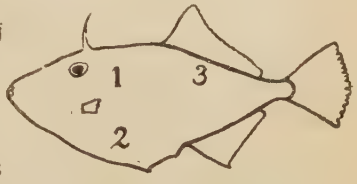


Fig. 1 ウマヅラハギに於ける試料採取部位
Locality where meat is taken from *Cantherines modestus* in Table 2.

3. クロシビカマス

同年 10 月5日真鶴にて入手した2尾について測定した結果を第 3 表に示す。

一尾は左右の肉のA含量に殆んど差がなく，他の一尾には稍差異が見られた。

4. マナガツオ

Table 2. ウマヅラハギ体各部のビタミンA
Vitamin A of *Cantherines modestus* (GÜNTHER). Body length 28.2 cm, body weight 720 g.

部位 Locality (See Fig. 1)	左側 Left side 肉 100 g 中A Vitamin A in 100 g of meat I.U.	左側 Left side 含油量 Oil content %	左側 Left side 油のA濃度 Vitamin A in oil I.U./g	右側 Right side 肉 100 g 中A Vitamin A in 100 g of meat I.U.	右側 Right side 含油量 Oil content %	右側 Right side 油のA濃度 Vitamin A in oil I.U./g
1	118	0.23	513	150	0.20	750
2	170	0.30	567	179	0.25	716
3	340	2.33	147.5	456	1.27	359

同年3月 29 日築地魚市場にて購入した。前にも述べた如く本種は肝臓，幽門垂が互に二ケ宛分離独立して存在している。それらの重量，A含量は第4表に示す如くで左右に於て著しい差異が認められる。

Table 3. クロシビカマスのビタミン A
Vitamin A in *Promethichtys Prometheus* (CUVIER & VALENCIENNES).

体長 Body length	体量 Body weight	肉 100 g 中の A, Vitamin A in 100 g of meat 左側 Left side I.U./100 g	右側 Right side I.U. 100 g
cm	g		
33.6	224	40.8	42.0
31.9	197	51.6	60.5

第4表の試料魚Ⅲを第2図に示す如き部位に分ち体の左右の肉のA含量を測定し第5表の値を得た。

この例に於ては左右に殆んど差が認められなかった。

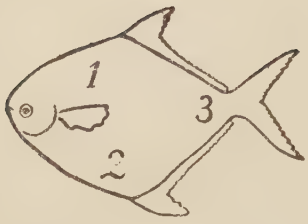


Fig. 2. マナガツオに於ける試料採取部位
Locality where meat is taken from *Pampus argenteus* in Table 5.

Table 4. マナガツオの肝臓，幽門垂のビタミン A
Vitamin A in the liver and pyrolic caeca of *Pampus argenteus* (EUPHRASEN).

試料番号 Sample No.	体長 Body length cm	体重 Body weight g		左側 Left side 重量 Weight g	左側 Left side 組織 1g 中 A Vitamin A in 1g of tissue I.U.	右側 Right side 重量 Weight g	右側 Right side 組織 1g 中 A Vitamin A in 1g of tissue I.U.
I	25.5	650	肝臓 Liver	3.1	45	1.4	175
			幽門垂 Pyrolic caeca	2.0	533	0.8	378
II	24.5	560	肝臓 Liver	2.9	1070	2.1	948
III	33.0	1325	肝臓 Liver	9.0	854	4.6	434
			幽門垂 Pyrolic caeca	3.2	206	2.0	330

Table 5. マナガツオ体各部のビタミン A（第4表 試料 III）
Vitamin A in *Pampus argenteus* (EUPHRASEN) by anatomical locality, sample No. III in Table 4.

部位 Locality (See Fig. 2)	左側 Left side 肉 100 g 中 A Vitamin A in 100 of meat I.U.	左側 Left side 含油量 Oil content %	左側 Left side 油の A 濃度 Vitamin A in oil I.U./g	右側 Right side 肉 100 g 中 A Vitamin A in 100 g of meat I.U.	右側 Right side 含油量 Oil content %	右側 Right side 油の A 濃度 Vitamin A in oil I.U./g
1	214	4.28	50.0	230	3.29	69.9
2	132	1.71	77.3	142	2.00	71.0
3	109	2.09	52.2	92	2.06	44.7

5. ヒラメ

同年3月2日真鶴にて入手した。皮を除いた魚体を第3図に示す如き部位に分ち有眼側（左側）と無眼側（右側）とから夫々対称の位置にある試料肉を採取しAを測定した結果を第6表に示す。

互に対応する部位に於てはすべて有眼側の方が無眼側よりもA含量の高いことが認められる。又第3図中 4′ の部位に於て試料肉を表層部と深部とに分けてAを測定したが深部の肉に於ては有眼側と無眼側とに差異はなく，表層部に於ては著しく相違する事が知られた。

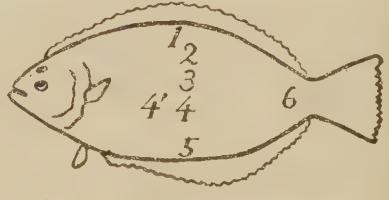


Fig. 3. ヒラメに於ける試料採取部位
Locality where meat is taken from flounder in Table 6, 7.

Table 6. ヒラメ体各部のビタミン A
Vitamin A of flounder by anatomical locality. Body length 64.0 cm, body weight 4840 g.

部位 Locality (See Fig. 3)	有眼側 Eyed side 肉 100 g 中 A Vitamin A in 100 g of meat I.U.	有眼側 Eyed side 含油量 Oil content %	有眼側 Eyed side 油の A 濃度 Vitamin A in oil I.U./g	無眼側 Blind side 肉 100 g 中 A Vitamin A in 100 g of meat I.U.	無眼側 Blind side 含油量 Oil content %	無眼側 Blind side 油の A 濃度 Vitamin A in oil I.U./g
1	152	12.9	11.8	117	16.5	7.1
2	26	0.30	86.7	16	0.40	40.0
3	39	0.33	118.1	31	0.39	79.5

4	157	20.1	7.8	104	11.6	89.6
4′ 外側 surface layer	151	0.86	175.5	58	1.08	53.6
4′ 内側 deep layer	52	0.34	153.0	52	0.54	96.2
5	58	1.06	54.7	43	1.14	37.7
6	89	1.10	80.9	92	1.32	69.6
血合 dark meat	102	6.37	16.0	63	4.45	14.2

Table 7. ヒラメ体各部のビタミン A
Vitamin A of flounder by anatomical locality. Body length 34.5 cm, body weight 550 g.

部位 Locality (See Fig. 3)	有眼側 Eyed side			無眼側 Blind side		
	肉 100 g 中 A Vitamin A in 100 g of meat I.U.	含油量 Oil content %	油の A 濃度 Vitamin A in oil I.U./g	肉 100 g 中 A Vitamin A in 100 g of meat I.U.	含油量 Oil content %	油の A 濃度 Vitamin A in oil I.U./g
2	84	0.25	336	49	0.23	215
3	167	0.22	760	144	0.26	554
4	242	0.17	1420	158	0.28	564

本試料魚と同時に入手した別のヒラメについても同様の測定を行い第7表の結果を得た。

この例に於ても有眼側の肉のA含量が無眼側のそれよりも遙かに高い結果を得た。

第6表に得られた数値から，肉の含油量とその油のA濃度との関係を図示すると第 4 図の如くになる。

即ち前報にも述べた如く，両者の対数値は直線を形成するが，有眼側の値と無眼側の値とは互に稍離れた平行線を形成し，無眼側の直線の方が稍低く位置している。これは脂質の消費や蓄積の状況が有眼側と無眼側とで多少異る事を示すものであろう。

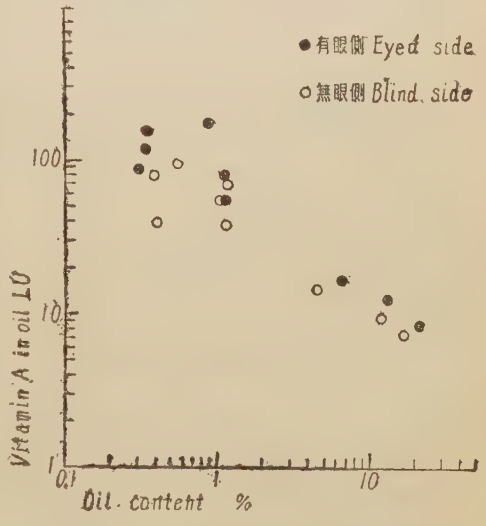


Fig. 4. ヒラメ体各部に於ける肉の含油量と脂質のビタミンA濃度との関係
Relation between the oil content and the vitamin A concentrate in the oil of flounder meat.

6. カレイ類

種々のカレイについて有眼側と無眼側の互に対称の位置にある肉のA含量を測定した結果を第8表に掲げる。

いづれも有眼側の方が無眼側よりもA含量が高いが，その相違が数倍にも達するものと，あまり相違しないものがあることが知られた。

摘　要

1. マイワシ，ウマヅラハギ，クロシビカマス，マナガツオにつき実験し体側の左右に於ける肉のA含量は必ずしも等しくない事を認めた。

2. ヒラメ，カレイ類に於ては有眼側の肉のA含量は常に無眼側よりも高く，又ヒラメについて，深部の肉のA含量は両側に差はないが，表層の肉にはその差が著しい事を認めた。

本研究に当り終始御指導を賜つた東秀雄先生に厚く御礼申上げます。

文　献

1. 平尾，山田，菊地：日本水産学会誌 19，1047，(1954).
2. 末広恭雄，魚類生理学の実際，竹内書房，p. 22 昭和 22 年。

Table 8. カレイ類のビタミンA
Vitamin A of flatfishes

魚種 Species	体長 Body length cm	体重 Body weight g	肉 Meat 有眼側 Eyed side 肉100g中A Vitamin A in 100g of meat I.U.	有眼側 含油量 Oil content %	有眼側 油のA濃度 Vitamin A in oil I.U./g	無眼側 肉100g中A Vitamin A in 100g of meat I.U.	無眼側 含油量 Oil content %	無眼側 油のA濃度 Vitamin A in oil I.U./g
アカガレイ *Hippoglossoides elassodon*♀	32.0	513	57	2.46	23.2	49	1.47	33.3
マツカワガレイ *Verasper moseri*	32.1	832	60	1.48	40.6	52	1.52	34.2
マガレイ *Limanda angustirostris*	21.5	176	137	3.70	37.0	47	3.34	14.1
マコガレイ *Limanda yokohamae*	25.5	330	99	0.77	128.5	56	1.56	36.1
〃	25.0	300	62	1.49	41.6	45	1.56	28.8
イシガレイ *Kareius bicoloratus*	38.0	1100	56	3.72	15.1	41	5.40	7.6
〃	29.5	570	51	4.13	12.4	42	4.28	9.9
ヤナギガレイ *Microstomus Kitaharae*	22.3	960	84	0.78	107.5	31	0.45	69.0
サメガレイ *Clidoderma aspperrimum*	27.0	510	110	1.01	109.0	91	1.00	91.0
シマウシノシタ *Zebrias zebrinus*	16.2	690	83	0.63	132.0	47	0.30	158.0
クロウシノシタ *Rhinoplagusia japonica*	26.0	100	36	0.54	66.7	5	0.29	17.3

塩乾品の油焼に於ける脂質の変化

東 秀雄・村山繁雄・簗瀬正明・田部井菊子
(東海区水産研究所)

Studies on the Variation of Lipid in Discoloration of Salted and Drid Fish

Hideo HIGASHI, Shigeo MURAYAMA, Masaaki YANASE
and Kikuko TABEI

Two fillets which had similar properties to each other as shown in Table 1 were prepared from several samples of Mackerel for the present study. One fillet of the sample was protected from rusting by treating with Butyl-hydroxyanisol (B.H.A.) as antioxidant and with NaCl before drying and the other, control, salted without antioxydant, then dried. When standing for 6~23 days after drying, each fillet was separated to three layers: inner surface, skin layer and interior layer between them, of which to examine lipids.

From the results represented in Tables 3~8, the following facts have been revealed.

1) When salted-dried fish is disolored, the lipids transfer from the skin layer to the inner surface (Fig. 1, Tables 7,8).

2) Lipids of the inner surface of dried fish which has been discolored is remarkably deteriorated, whereas lipids of the interior layer or the skin layer do not suffer so much variation (Tables 3~6).

3) It seems that during the discoloration of dried fish various conjugated double bonds are formed in fatty acids of the surface lipids due to the transition of their proper double bonds (Figs. 2,3).

緒 言

魚類から製造した素乾品，煮乾品，塩乾品等が貯蔵中酸化し，製品の表面の油脂が鮮明な黄赤色或は赤褐色となる現象を油焼という。油焼を起したこれらの製品は食味，外見が劣るのでこれらの製品の油焼防止は水産加工上一つの大きな問題となつている。

油焼を防止する為には製品を酸化しない状態で貯蔵するか，或は製造の際に適当な防酸化剤を使用すれば略その目的を達することは従来から知られている。

今迄これらの油焼防止手段が産業的に広く行われなかつたのは主に経済的の理由からである。併し近来食品に使用できる有効な防酸化剤が数種類市販されるに及んで，これらを使用し，油焼防止に効果を上げて居り[1)2)]，又包装材料についても合成品が比較的安価に供給され，包装によつても油焼防止が出来る見込もある。

一方油焼の本態に関する研究は油焼防止に関聯して重要な課題であるが，この方面の研究には魚油或は，魚油成分の着色機構に関した研究が多く[3)]油焼した水産製品を材料とした研究は少い。魚体から分離した魚油或は油脂成分をある特定の条件で酸化し着色せしめ，この着色物質の本体或は着色機構を研究し，それらの結果から水産製品の油焼の際の油の着色の本体，機構を類推することも確かに一つの行き方であろう。併し著者等はこれらの研究とは違つた見地から油焼を研究することにした。即ち油脂の酸化はその酸化条件によりその生成物が著しく異るべく従つて油焼の際の油の着色体について研究する場合は一応は油焼した水産製品の表面の鮮明な黄赤色或は赤褐色の油自体について吟味する必要があると考え，先づ油焼製品の表面の

1954 年 12 月 4 日受理 東海区水産研究所業績 B 第 187 号 (印刷費負担)

鮮明な着色油の生成過程を水産製品について調査することにした。

試 験 材 料

A 試験用干物の製造

試験材料として新鮮な鯖を用い，これより塩乾品を製造した。鯖を夫々三枚におろし，背骨を除いた一尾の二つの片身を一方はそのまゝ干物を製し，他方は防酸化剤を用いて干物を製した。干物の製法は常法通り原料肉片をよく水洗せる後，肉片に対し2倍量の 15 %食塩水に一夜浸漬し，軽く水洗して皮側を下にして二日間日乾した。

防酸化剤としては Butyl-hydroxy anisole （以下 B.H.A. と略す）を使用した。B.H.A. を使用する場合は魚肉の2倍量の 15 %食塩水に B.H.A. のアルコール溶液少量を加えて B.H.A. が食塩水に対し 0.01%を含有する如くし，これを浸漬液とした。

B 干物の上表部，内層部，皮部の脂質の抽出

干物の皮の部分を皮部，皮と反対側の表の部を上表部，両者の中間の部分を内層部とする。

鋭利な剃刀を用いて干物の上表部を薄層に削り，ついで皮部をはがし取り，上表部，皮部を採つた残りを内層部の試料とする。各部に夫々無水硫酸ソーダを加えて磨砕し，エーテルで脂質を抽出した。

実 験 の 部

I 予備実験

（A） 同一魚の左右肉片中の脂質の性質比較

防酸化剤を使用した場合としない場合との脂質の相違を吟味する時，同一魚の左右の肉片の脂質の性状が略々同様でなければ防酸化剤の影響を正確に知ることが出来ないので先づ同一魚の左右両方の各脂質の性状を吟味することにした。即ち鯖3尾を三枚におろし左右の身片について各別に常法通り無水硫酸ソーダで脱水し，エーテルを用いて脂質を抽出した。3尾の左右肉片の脂質の性状は第1表の如くである。

第1表 鯖左右肉片の脂質の性状

Table 1. Properties of lipids in mackerel fillets.

魚体番号 Number of fish	1		2		3	
肉片 Fillet	左 Left side	右 Right side	左 Left side	右 Right side	左 Left side	右 Right side
含油量 Oil content	4.22	4.26	3.25	2.91	3.27	3.75
酸価 Acid value	9.9	10.1	9.6	11.4	12.6	11.0
沃素価 Iodine value	181	180	174	172	166	164
鹸化価 Saponification value	193.6	195.1	199.1	193.4	186.8	189.0
屈折率 Refractive index N^{43}_D	1.4700	1.4700	1.4727	1.4710	1.4707	1.4710

第1表に見る如く同一個体の左右肉片の脂質の性状は近似して居り，その差異は個体間の差異に較べれば遙かに小さく，同一魚の左右二つの肉片を用うれば油焼した製品の脂質の比較が出来る。

（B） 同一肉片の上表部，内層部，皮部の脂質の沃素価比較

油焼の過程に於て干物の脂質を上表部，内層部，皮部に分けて吟味する場合原料肉片中の上表部，内層部皮部の性状が異るときは油焼による各部の脂質の影響を正確に知ることが出来ない。そこで鯖1尾の片身について，これを鋭利なる剃刀を使用して上表部，内層部，皮部に分離し，その各々より油を抽出してこれらの含油量及び沃素価を測定した。

第2表 鯖同一肉片各部の含油量及び沃素価
Table 2. Oil content and iodine value in various parts of mackerel fillet.

部分 Layer	上表部 Inner surface	内層部 Interior	皮部 Skin
含油量 Oil content %	4.9	3.6	18.8
沃素価 Iodine value	143.5	142	142

第2表に見る如く，供試鯖の生肉に於てはその上表部，内層部及び皮部より得た脂質の含油量は異るが，沃素価は近似している従つて油焼過程に於て干物各部の沃素価に差を認めれば，その差は酸化その他の原因により生じたものと認めて差支えない。*1

Ⅱ 油焼による干物各部の脂質の変化

鯖を用い，上述の方法により同一魚の左右肉片より一片は B.H.A. を使用し，他方は B.H.A. を使用せずして2日間日乾干物を製した。B.H.A. を使用した方を B.H.A. 区，使用しない方を対照区とする。日乾後室内に保存し所定の日数を経過せる時対応する両区の試料を採つて試験した。貯蔵日数6日，11日，16日及び 23 日に両試験区より対応せる1片づゝを採り上表部，内層部，皮部の脂質を抽出し，その性状を比較した。これらの試料中6日及び 11 日の試料は同日に購入し，製造したものであるが，16日及び 22 日の試料は6日及び 11 日の試料とは異る日に購入し，製造したものである。日乾後6日の試料についての結果を第3表，11日の結果を第4表，16日の結果を第5表，23日の結果を第6表に示す。

第3表 油焼による鯖干物各部の脂質の変化（貯蔵日数6日）
Table 3. Properties of lipids in salted dried fillets of mackerel (on 6th day after drying).

部分 Layer	上表部 Inner surface		内層部 Interior		皮部 Skin	
肉片 Fillet	左 Left side	右 Right side	左 Left side	右 Right side	左 Left side	右 Right side
処理 Treatment	B.H.A. 区 Treated with B.H.A.	対照区 Control	B.H.A. 区 Treated with B.H.A.	対照区 Control	B.H.A. 区 Treated with B.H.A.	対照区 Control
酸価 Acid value	1.6	3.8	2.7	1.4	0.2	0.7
沃素価 Iodine value	133.1	121.8	135.3	126.3	131.6	131.2
鹸化価 Saponification value	181.0	200.3	189.7	185.1	194.3	194.8
屈折率 Refractive index N_D^{40}	1.4699	1.4715	1.4702	1.4700	1.4699	1.4698
過酸化物価*2 Peroxide value(M.E.)	81	418	41	47	38	76
色 Colour	淡褐 light brown	淡赤褐 light reddish brown	淡黄 light yellow	黄 yellow	淡黄 light yellow	黄褐 yellowish brown
備考 Remarks		やゝ油焼 discoloration showing slight rusting				

*1 含油量の多い大羽鰮等では皮下脂肪と内層部の油とはかなり沃素価が異ることがあるが，著者等の供試料とした鯖では各部の脂質の沃素価の差は少かつた

*2 Figares indicates milliequivalent of peroxiole per kilogram of fat according to Fugger et all: J. Am. Oil Chem. Soc., 28, 285 (1951)

第4表 油焼による鯖干物各部の脂質の変化（貯蔵日数 11 日）

Table 4. Properties of lipids in salted dried fillets of mackerel (on 11th day after drying)

部分 Layer	上表部 Inner surface		内層部 Interior		皮部 Skin	
肉片 Fillet	左 Left side	右 Right side	左 Left side	右 Right side	左 Left side	右 Right side
処理 Treatment	B.H.A.区 Treated with B.H.A.	対照 Control	B.H.A.区 Treated with B.H.A.	対照 Control	B.H.A.区 Treated with B.H.A.	対照 Control
酸価 Acid value	3.4	8.2	5.3	7.1	2.7	3.5
沃素価 Iodine value	129	106	127	129	131	132
鹸化価 Saponification value	192.7	207	191	190.5	197	194.3
屈折率 Refractive Index N_D^{40}	1.4693	1.4720	1.4698	1.4700	1.4690	1.4700
過酸化物価 Peroxide value	61	555	12	41	42	44
色 Colour	淡黄 light yellow	赤褐 reddish brown	黄褐 yellowish brown	黄褐 yellowish brown	淡淡黄 light yellowish brown	褐淡黄 light yellowish brown
備考 Remarks		油焼 discoloration showing rusting				

第5表 油焼による鯖干物各部の脂質の性状（貯蔵日数 16 日）

Table 5. Properties of lipids in salted dried fillets of mackerel (on 16 th day after drying).

部分 Layer	上表部 Inner surface		内層部 Interior		皮部 Skin	
肉片 Fillet	左 Left side	右 Right side	左 Left side	右 Right side	左 Left side	右 Right side
処理 Treatment	B.H.A.区 Treated with B.H.A.	対照 Control	B.H.A区. Treaied with B.H.A.	対照 Control	B.H.A.区 Treated with B.H.A.	対照 Control
酸価 Acid value	8.2	9.8	32	31	6.8	4.5
沃素価 Iodine value	153.6	144.7	141.2	145.0	159.5	156.6
鹸化価 Saponification value	214.2	226.8	209.9	200.7	216.2	208.6
屈折率 Refractive index N_D^{40}	1.4743	1.4760	1.4775	1.4760	1.4734	1.4739
過酸化物価 Peroxide value	91	290	59	131	64	89
色 Colour	淡褐 light brown	赤褐 reddish brown	濃褐 dark brown	濃褐 dark brown	褐 brown	褐 brown
備考 Remarks		油焼 discoloration showing rusting				

第6表 油焼による鯖干物各部の脂質の変化（貯蔵日数 23 日）

Table 6. Properties of lipids in salted drid fillets of mackerel (on 23rd day after drying).

部分 Layer	上表部 Inner surface		内層部 Interior		皮部 Skin	
肉片 Fillet	左 Left side	右 Right side	左 Left side	右 Right side	左 Left side	右 Right side
処理 Treatment	B.H.A.区 Treated with B.H.A.	対照区 Control	B.H.A.区 Treated with B.H.A.	対照区 Control	B.H.A.区 Treated with B.H.A.	対照区 Control
酸価 Acid value	4.9	7.4	24.6	30.5	6.4	6.4
沃素価 Iodine value	152.3	117.2	154.8	156.1	156.0	156.2
鹸化価 Saponification value	187.2	221.5	200	195	193	198.8
屈折率 Refractive index N_D^{40}	1.4751	1.4790	1.4770	1.4770	1.4725	1.4740
過酸化物価 Peroxide value	47	610	18	68	22	34
色 Colour	赤褐 reddish brown	赤褐 reddish brown	濃褐 dark brown	濃褐 dark brown	褐 brown	褐 brown
備考 Ramarks	やゝ油焼 discoloration showing slight rusting	著しく油焼 discoloration showing advanced rusting				

第3表～第6表によれば対照区の干物は貯蔵日数6日以上のものはいずれも顕著な油焼を起しているが，B.H.A. 区の干物では6日，11日，16日のものは油焼を呈さず 28 日のもののみ油焼を起している。上表部の脂質は B.H.A. 区と対照区とで理化学的性質に大きい差異が見られる。即ち対照区の上表部の脂質の過酸化物価は著しく大で，沃素価は低く，鹸化価・酸価・屈折率は高い。ここに注目すべきことは 23 日目の B.H.A. 区の試料は油焼はしていても上表部の脂質の過酸化物価は対照区に比し著しく低いことである。食味及び，栄養的見地からすれば製品の外観的油焼を防止するのみならず，脂質の変敗（例えば過酸化物価の上昇等）をも可及的に防止する防酸化剤が食品の油焼防止剤として適当といえる。

油焼した干物の上表部から抽出した脂質は，油焼した干物の表面に浮いた脂質と殆ど同様な鮮明な赤褐色を呈する。同日の試料魚より製造した干物では貯蔵日数の多い程酸化が進み，油焼も顕著である。

一方内層部の脂質は B.H.A. 区と対照区とで著しい性状の差異はない。

貯蔵日数 16 日及び 23 日の干物に於ては内層部の脂質は上表部の脂質に比し著しく高い酸価を示して居り，内層部の脂質が反って高い酸価を示すことは一見奇異の感を抱かせるが，この原因としては各部のリパーゼの活性の差が考えられる。一般にリパーゼは酸化により活性が弱められる事が知られている。[4] 上表部のリパーゼは酸化により不活性化され，内層部のリパーゼは酸化されない為，活性が存続したのではないかと考えるが，この事についての吟味は後の機会に譲る。

皮部の脂質は B.H.A. 区，対照区共に油焼による影響を受けることが最も少い。これは皮部組織の性状より考えて当然のことであろう。

Ⅲ 干物中の脂質の分布

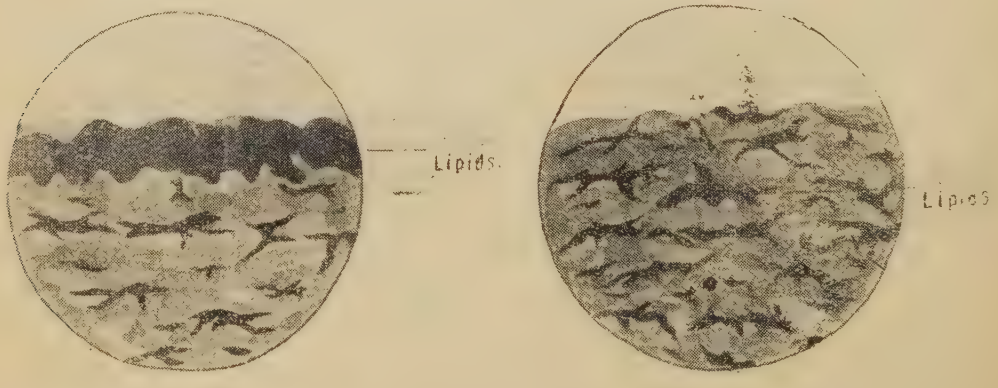
実験Ⅱに於ける干物の上表部，内層部，皮部の含油量を表示すれば第7表の如くである。

第7表より脂質総量を 100 として上表部，内層部，皮部に於ける脂質の分布を計算すると第8表の如くになる。

第7表　鯖干物各部の重量及び含油率

Table 7. The weight and oil content in various parts of fillets.

魚体番号 Number of fish	肉片 Fillets / 部分 Layer	B.H.A.区 Treated with B.H.A. 重量 Weight (g)	B.H.A.区 含油量 Oil content (%)	対照区 Control 重量 Weight (g)	対照区 含油量 Oil content (%)	貯蔵日数 Number of day after drying
A	上表部 Inner surface	14.5	29.7	17.0	29.9	6 days
	内層部 Interior	49.1	18.4	57.9	15.6	
	皮部 Skin	43.9	48.0	45.5	48.0	
B	上表部 Inner surface	6.6	23.3	4.4	38.1	11 days
	内層部 Interior	36.1	14.8	32.1	12.5	
	皮部 Skin	29.4	78.1	27.9	53.9	
C	上表部 Inner surface	14.0	8.8	15.2	13.2	16 days
	内層部 Interior	69.3	1.9	81.5	2.2	
	皮部 Skin	34.1	21.1	30.5	22.9	
D	上表部 Inner surface	6.7	16.4	6.9		23 days
	内層部 Interior	50.3	2.9	49.5	3.2	
	皮部 Skin	25.1	31.2	26.3	28.7	



B.H.A. 区
Treated with B.H.A
(油焼しないもの)　日乾後 11 目目
(non discolorated)　On 11th day after drying

対照区
Control
(油焼したもの)
(discolorated)

第1図　鯖干物の切片

Fig. 1. Transverse section of salted-dried fillets of mackerel (×80)

第8表　鯖干物各部の脂質の分布

Table 8. Distribution of lipids in various parts of dried mackerels.

魚体番号 Number of fish	肉片 Fillets / 部分 Layer	B.H.A. 区 Treated with B.H.A.	対照区 Control	貯蔵日数 Number of day after drying
		脂質の分布 Distribution of lipids (%)		
A	上表部 Inner surface	12.1	14.1	6 days
	内層部 Interior	25.6	25.2	
	皮部 Skin	62.3	60.7	
B	上表部 Inner surface	6.3	8.1	11 days
	内層部 Interior	17.6	19.6	
	皮部 Skin	76.1	72.3	
C	上表部 Inner surface	12.1	18.9	16 days
	内層部 Interior	15.2	15.3	
	皮部 Skin	72.7	65.8	
D	上表部 Inner surface	10.4		23 days
	内層部 Interior	14.3		
	皮部 Skin	75.3		

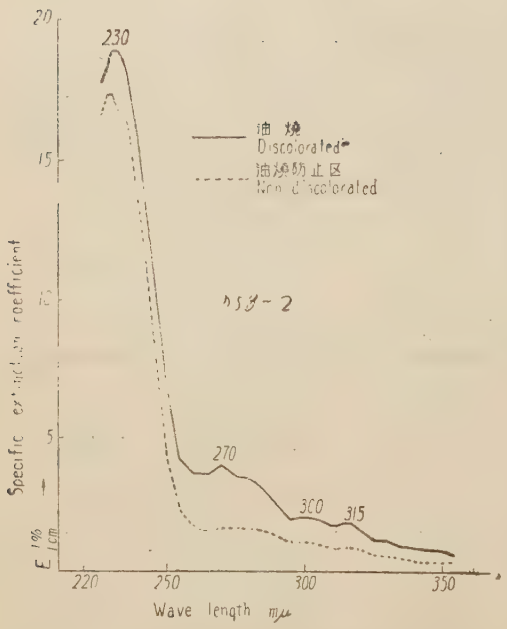
第7表及び第8表に見る如く対照区の干物は B.H.A. 区の干物に比し上表部の含油量は増加し，皮部の含油量は減少している。宛も油焼した干物では脂質が皮部より上表部に移動した様な分布を示す。油焼した干物に於て内層部の油が上層部え移動している状態は次の顕微鏡的観察によつても確められた。即ち貯蔵日数 11 日の試料につき対照区と B.H.A. 区の肉片の縦断面の氷結切片をつくりスダンⅢで染色し顕微鏡下で観察すれば第1図 B.H.A. 区（油焼しないもの）及び対照区（油焼したもの）の如くで，油焼した干物は上表部の表面に著しい脂質の浮上が見られる。

Ⅳ　油焼による脂質の紫外部吸収の変化

貯蔵日数 11 日における B.H.A. 区の干物と対照区の干物の上表部の脂質を同様の条件で鹸化して脂肪酸及び不鹸化物の混合物を得た。それらの紫外部の吸収曲線を第2図に示す。

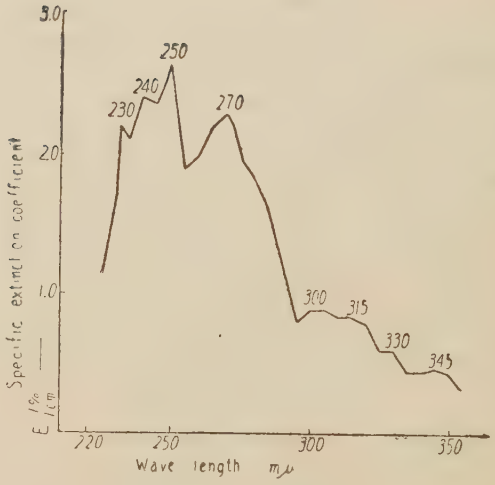
第2図に於て見る如く対照区の方が吸収が大で，而も 230, 270, 300, 315, mμ に明らかな極大が認められるが，B.H.A. 区では 230 mμ 以外のものは極大が顕著でない。対照区の吸収より B.H.A. 区の吸収を差引いてその差を図示すれば第3図の如くである。第3図によれば 230,240, 250, 270, 300～305, 310～315, 325～330, 345 mμ に極大が認められる。

従来の研究によれば[9]，共軛二重結合を有する脂肪酸は紫外部の特定の位置に吸収極大を有し，Diene は 240mμ，Triene は 230, 270, Tetracne は 230, 270, 300, 315, Pentacne は 230, 270, 300, 315, 346 mμ に著明な吸収を有することが知られている。これらの極大と第3図に示された極大とを比較すると 240, 250, 330, 345 mμ については文献にないが他は両者よく一致している。これから考えれば油焼した脂肪酸中に



第2図　干物上表部脂質の混合脂肪酸の紫外部吸収スペクトル
油焼した鯖肉片の上表部脂質の混合脂肪酸と油焼しないものの吸光係数と波長との関係

Fig. 2. Ultraviolet absorption spectra for mixed fatty acids of inner surface lipids in dried fish.
Specific extinction cofficient vs. wave lenghth for mixd fatty acid of inner surface lipids in discolorated and non discolorated fillets.



第3図　第2図に於ける吸光係数の差
油焼したものとしない鯖肉の上表部脂質の混合脂肪酸の吸光係数の差

Fig. 3. Difference of extinction cofficient as in Fig. 2.
Difference of specific extinction cofficient vs. wave length for mixed fatty acids of inner surface lipids in discolorated and non discolorated fillets of mackerel

は Diene, Triene, Tetraene, Pentaene 等の共軛脂肪酸が生成していることがうかがわれる。

著者等の高度不飽和酸の酸化に関する研究に於て高度不飽和酸メチルエステルを室温に数日間放置し自動酸化せしめた場合のヂェン価測定結果は第9表の如くで，酸化の初期に於てヂェン価が上昇し二重結合が移動し共軛形が生成する事を示している。

従って酸化した干物上表部の脂質に共軛形の存在することは殆ど間違いないと考える。

第9表　酸化した高度不飽和酸メチルエステルのヂェン価（高度不飽和酸メチルエステルを室温で自動酸化せしめた）

Table 9. Diene value of oxidized esters of highly unsaturated fatty acid (Methyl esters of highly unsaturated fatty acid is autoxidized at the room temperature).

酸化日数 Days of autoxidation	ヂェン価 Diene value
7	0.05
14	1.36
21	2.86
28	0

考　　察

油焼を顕著に起した干物では上表部の脂質は著しく酸化しているが内層部，皮部の脂質は余り酸化されていない。これは蛋白質被膜により内部の脂質の酸化が防止されるためであろう。

油焼した干物の脂質の酸化様式，着色機構を研究するには試料として油焼した干物の表面に浮いた着色せる脂質のみを採取することが望ましいが，浮上した脂質のみをかきとることは困難であつたから，次善の方法として干物の上表部を剝離しこれより脂質を抽出した。この上表部の脂質の色相は問題とする表面の着色した浮上油に近似している。

上表部の脂質は，表面に浮上した油に若干の内部の脂質が混在するがその性質を検討することにより油焼の本態の性質を察知出来ると考えた。対照区の油焼した干物の上表部の脂質が過酸化物価の激増，沃素価の

低下，鹸化価の増大を示すと共にその脂質に Diene, Triene, Tetraene, Pentaene 等の共軛二重結合の生成が認められることは油焼による着色機構を研究する際の一つの資料となし得ると思う。共軛構造は必ずしも着色物中に存在するとは限らぬが，油焼した油の粘性（ネトック感じ）等の性質はこれら共軛形に起因する重合と関係があると思う。

又 B.H.A. 区の油焼したものでは上表部の脂質は油焼特有の色調を呈するが，過酸化物価はそれ程高くない。従つて油焼程度を表現する手段として過酸化物価を定量する方法は適当でない。

酸化した脂質の毒性は主に過酸化物構造であることが確認されているから，単に油焼を遅延せしめる如き防酸化剤よりも過酸化物生成を一層抑制する防酸化剤を選ぶべきであろう。

油焼した干物に於て脂質が皮部より上表部に移動する理由は，酸化により脂質に変化が起り，この変化した脂質中のある成分が干物の肉組織に影響を与えて製品内部の脂質が表面に移動するものか或は酸化により直接肉組織が変化して脂質が上表部に移動し易くなるものか不明であるが，これらの点は今後の研究問題であろう。

水産製品の油焼防止には一般に油の防酸化剤を使用することが専ら研究されているが防酸化剤の使用量を更に小量ならしめ且つ油焼発現を更に長期に亘り防止するには単に油の防酸化剤の使用のみならず，肉組織の変質防止等の研究も必要であろう。又内部の肉組織中のリパーゼの不活性化等の研究も食味改善の上から取り上げてよい問題であろう。

摘　　要

鯖の塩乾品を試験材料として一は油焼を生ぜしめ，他は B.H.A. で油焼を防止し，油焼に於ける脂質の変化を比較検討して次の結果を得た。

1. 油焼を起した塩乾品では，脂質は皮部から上表部え移行する。
2. 油焼した製品に於ても，上表部の脂質のみが酸化せられ，内部の脂質は殆ど酸化されていない。
3. 油焼した製品の上表部の脂質は鮮明な黄赤色，赤褐色を有し，過酸化物価の激増，沃素価の低下，鹸化価，屈折率の増加を示す。又脂質中に二重結合の移動が起り Diene, Triene, Tetraene, Pentaene 等の共軛形が生成されている。
4. B.H.A. 処理した製品が油焼を呈する場合には上表部の着色した脂質もそれ程大なる過酸化物価を示さない。
5. 干物の酸化した脂質は有害な過酸化物の生成が著しい。油焼の発現を防止すると共に過酸化物の生成を抑制する力の強い防酸化剤を選択することが，食味の上からも栄養上からも必要である。
6. 油焼防止には単に油の防酸化剤の使用のみならず，製品の肉組織を安定化すること，内部のリパーゼを不活性化する等の研究が製品改良の上からも必要であることを示唆した。

文　　献

1) 尾谷，高柳，松橋：日水誌，**19**，947 (1954).
2) 猿谷，外山，安藤：日水誌，**20**，58 (1954).
3) 大谷，野中：日水誌，**7**，27 (1938).
野中，水野：日水誌，**14**，105 (1948).
小幡，星，松浦：日水誌，**15** 412 (1949).
小幡，五十嵐，座間，成田：日水誌，**16**，349 (1951).
安藤：日水誌，**19**，1069 (1954).
野中：日水誌，**20**，136 (1954).
4) 化学実験学，第二部　微生物及び酵素実験法
5) B.A. Brice, M.L. Swain, S.F. Herb, P.L. Nicols and R.W. Riemenshneider: J.O.C.S ,279 (1952). Herb, S.E., and Riemenschneider, R.W.: Anal. chem., **25**, 953 (1953).
6) 金田，桜井，石井：日水誌，**20**，50 (1954).

雑　　録

○ 昭和 29 年度日本水産學会沿岸漁業分科会

11 月 6 日　　研究発表，於兵庫県水産試験場
11 月 7 日　　研究発表，特別講演，シンポジウム，於兵庫県立水産会館

1	クレハロン網と綿網の朝持と夕持について	小泉　孝（三重大水産）
2	各種合成繊維糸の煮沸による変化について	小泉　孝（三重大水産）
3	サラン繊維に及ぼす温度の影響について	深沢文雄（農林省水講）
4	パッチ網の模型試験	野々田得郎（三重大水産）
5	鰾巾着網模型実験—Ⅱ．巾着網の沈降状態について	飯高雄之助（京農大）
6	水中に於ける各種のう網の型状並びに抵抗変化—Ⅰ．	谷口武夫（京大農）
7	水中に於ける各種のう網の型状並びに抵抗変化—Ⅱ．	谷口武夫（京大農）
8	キス底曳網の模型実験	本多勝司（東水大）
9	長崎県千々石湾沿岸の小型桝網漁業について	梶原　武（長崎大水産）
10	イワシ揚繰網漁業に於ける魚探機の効果について	井上　実（東水大）
11	刺網の網目と魚の大さの関係	野村正恒（東水研）
12	刺網の色彩と羅網率	野村正恒・大倉史郎・三次信輔・吉牟田長生・菊地十四吉（東水研）
13	小型底曳網のアミラン網と綿糸網の漁獲性態の比較について（第2報）	宮崎千博（三重大水産）
14	瀬戸内海底質の硬軟について（第2報）遂灘，紀伊水道，徳島沖，播庁灘南部，安芸灘，笠岡湾，の調査及びこれらの結果から見たマンガ類似漁業に関する若干の考察	古川　厚外3名（内水研）
15	減船整理による築磯に対する一考察	菅原英一・助川輝武・堺告久・浜田尚雄・藤浜浩明（兵水試）
16	土管を利用した築磯の模型実験（予報）	堺　告久（兵水試）
17	日本海に於ける慣行タラ漁場利用状況の制度改革による変貌について	山中義一（日水研）
18	Piscivor とその food Aplcies の量的関係について 第2報　内海漁業に於けるPiscu or 及び food Apleies の漁獲	林　知史（内水研）
19	日本海沿岸ブリ定置漁場の漁況について	川上太左英・磯打登（京大農）
20	兵庫県に於ける六海区の漁業的フアウナとフロウについて	内橋　潔（日水研）
21	イワシの活漁輸送に関する一考察	川本信之（三重大水産）

特別講演

漁業による間引率を推定する一つの方法　　日本水産学会長　田内森三郎

シンポジウム

一般の質疑応答に先だつて次の三講演が行はれた。

1	沿岸漁業に用いられる化繊の性質と漁具防腐の関係について	本多勝司（東水大）
2	小型底曳網漁業の漁獲性態について	宮崎千博（三重大水産）
3	小型定置網の漁獲性態について	宮本秀明（東水研）

○ 昭和 29 年度日本水産学会増殖分科会 10 月 19・20 日於茨城縣那珂港水産高等学校

第 1 部　研究発表

1	サロマ湖に於けるヒトデの分布	田村正・富士昭（北　大）

2 ヒトデ稚仔の適温・適比重試験　相良順一郎・猪野峻（東海水研）
3 ヒトデの酸素消費量について　菅原兼男・内田晃・出塚順一（千葉水試）
4 ヒトデ胃滲出液の貝鰓切片に及ぼす影響　菅原兼男・内田晃・沢田倘（千葉水試）
5 ヒラムシによる種ガキの斃死現象とその対策（第一報）　今井丈夫他
6 アサクナノリのコンコセリス型の生態について—Ⅱ．塩分条件の及ぼす影響について（その2）　齊藤雄之助・新崎盛敏（東大）
7 同上—Ⅲ．底質の及ぼす影響について　齊藤雄之助・新崎盛敏（東大）
8 尿素その他の肥料による海苔の色沢変化について　佐野孝（東北水研）
9 紅藻胞子の放出機構解明に関する予備実験　尾形英二（大阪市立大）
瀬川宗吉・沢田武男（九大）
10 フノリの胞子放出について　宮村光武・永井博・福島満（三重水試）
11 茨城県産クロアワビの生態学的特殊性　猪野峻（東海水研）
12 鹿島灘産ウバガイの生態学的研究　原田和民・藤本武・木梨清（茨城水試）
13 アサリの貝殻表面の輪脈と成長との関係について　玉河道徳・猪野峻（東海水研）
14 伊川津湾産アサリの形態変異について　崔相・大島泰雄（東大）
15 種ガキ採苗器のヨゴレと附着率について　佐藤省吾・谷田専治（東北水研）
16 真珠養殖に於ける中層養殖法の変遷と新装置について　松井佳一（日本真珠研）
17 移殖モガイの成長について　谷田専治（東北水研）
18 支湖内海・久美浜湾におけるマイワシ放流の効果　橘高二郎（京都水試）
19 矮小種アラメガレイの分布と形態について　藤本武（茨城水試）
20 魚鱗の輪紋形成機構に関する予備実験　日比谷京・森田祥（東大）
21 魚類の年令査定についての一事例　久保雄一（茨城水試）
22 有明海産シバエビ Metapenaeopsis joyneri（MIERS）の生活史について　池末彌（西海水河）
23 イセエビの単位漁獲努力当漁獲高の変化について　久保伊津男・野中忠（東京水大）
24 タイワンガザミ及びガザミの幼生について　八塚剛（高知大臨海実験所）
25 千歳川（北海道）におけるウグイとエゾウグイとの差異について　中村守純（資源研）
26 金魚のウキブクロに関する実験　寺尾新・木村正雄（宮崎大）
27 魚梯に於ける遡上鮎の研究　白石芳一（淡水研）
28 ビクの中の鮎の全重量を推定する一つの簡便な方法について（鮎の漁法別漁獲物の性質に関する基礎研究—Ⅱ）　児玉康雄（淡水研）
29 霞ケ浦北浦産ワカサギの生態に関する研究　第1報　ワカサギの日週期活動について　中野勇・丹下孚・加瀬林成夫（茨城水振）
30 同上　第2報　張網に依る漁獲量と気象条件との関係　同上
31 同上　第3報　漁具の撰択性について　同上
32 同上　第4報　ワカサギの成長度について　同上
33 同上　第5報　ワカサギ稚仔魚の分布について　同上
34 同上　第6報　天然産卵について　矢口正直・加瀬林成夫・須賀順一（茨城水振）
35 同上　第7報　ワカサギ卵の食害について　同上
36 青森県小川原沼におけるワカサギ資源の研究（第11報）生産量の及ぼす気象要因の影響について　佐藤隆平・今井大夫・伊藤進・酒井誠一（東北大）
37 ワカサギ生態の分化と形態　浜田啓吉（北大）
38 利根川に於ける草魚の繁殖——卵及稚魚について　稲葉伝三郎・野村稔（東水大）
丹下孚（茨城水振）
39 カムルチーの食性について（予報）　加瀬林成夫（茨城水振）

40 Skelter の効果に関する基礎的研究　加瀬林成夫・芦田茂（茨城水振）
41 鯉稚魚のタマミヂンコ補食に関する二三の実験　村上豊（広大）
42 養鰻池の水変り予防に関する研究一Ⅲ．ポンプ給水による効果
野村稔・稲葉伝三郎・佐野徳夫（東水大）
43 淡水植物プランクトンの繁殖と水中の炭酸ガスとの関係について
松江吉行・平野礼次郎（東大）
44 養鰻池溶存酸素量の日変化とウナギの鼻上げについて　板沢靖男（名大）
45 池下水の化学的研究一養魚用水として　里見至弘（淡水研）
46 化学薬品による稚鯉の死亡について　吉原坂吉（東水大）
47 海水木材の虫害防来に関する研究（予報）　浜田颯子・猪野峻（東海水研）
48 工場廃水の浄化に関する研究一薬剤処理による染料廃水の浄化について
水沼栄三（滋賀水試）
49 玖波湾の工場廃水の被害について　杉本仁彌（内海水研）
50 耕耘された干汐底土の理化学的性状　小山治行・佐伯有常（東大）
51 塩釜港に於ける水質並びに底質の汚染状況について（予報）　益田専治・奥田泰造（東北水研）
52 海洋性硫酸還元細菌に関する研究一Ⅰ．H_2S の生成に及ぼす各種環境要因の影響について　門田元・木俣正夫・畑幸彦（京大）
53 同上一Ⅱ．海洋性硫酸還元畑菌の栄養について
木俣正夫・門田元・畑幸彦・田島卓明（京大）

第 2 部　シンポジウム

1 茨城県における水産増殖に関する諸問題
(1) 水質汚濁　(2) わかさぎ
2 国立水質研究所設立促進について

尚日本水産学会増殖分科会は，下記事項についての決議を行つた。
1. 原水爆使用禁止に関する要望書
2. 国立水質研究所設立の促進

○ 関東支部 11 月例会・11 月 24 日於東京大学

1. アサクサノリ糸状体の生態——Ⅲ．致死条件並びに塩分変化による影響
山崎浩（東大水）
2. 赤鰭病の治療に関する実験について　保科利一（東水大）
3. 赤鰭病菌の経口投与による腸管免疫について　保科利一（東水大）
4. 耳石によるサバの年令査定　吉原英吉（東海水研）
5. 海水中に浸漬された網糸の強さの変化について——Ⅱ．コールタール処理の網糸の抗張力と温度との関係及び海水浸漬による強さの変化の比較　下崎吉矩・野沢靖（東海水研）
6. 魚体中に含まれる放射性同位元素について——Ⅰ．定性分析——Ⅱ．
イオン交換樹脂による分析　天野慶之・山田金次郎・戸沢晴巳（東海水研）森高次郎・佐伯誠道（東大水）河端俊治・三浦利之（予研）高瀬明（公衆衛生院）岡野真治（科研）
7. オオバモクのタンニンに関する研究　萩野珍吉・多紀保彦（東水大）

○ 理事会並に緊急評議員会報告

11 月 29 日東海区水産研究所第二会議室に開催された第 6 回理事会並に緊急評議員会の議題並に決定事項下の通り報告する。

議題（1）科学研究費配分審議会委員候補者選出の件

本件は本日中に選出の必要あり，緊急評議員が開催されたわけであるが，前例に従い化学 1 名，一般 1 名計

2名選出することに決し，投票の結果，右田正男，大島泰雄の両氏が夫々最高点と成つた。

当日の出席評議員8名（外に委任状1名，郵送投票2通）で投票を行つたが，開票の結果一般は大島泰雄氏に最高点（4点）を得たが，化学は同点者3名を出したため，更に決選投票を行つた結果，右田正男氏が最高点（6点）を得た。依つて右田正男，大島泰雄の両氏を来る来年度委員候補者として推薦に決定，即日日本農学会に通達の手続を執つた。

議題（2）学会誌を分科別に分離することに関する討議

具体案を提示して討議することになり，左記の如く具体案を得たので，本件は該具体案を提示し，さらに通信による評議員会に附議することに決定。

分科別に分離した場合の計算

現在会員数（概数）1,200 名：内化学関係，他一般，各 500 名宛。両者共通（団体を含む）200 名と仮定し，計算の結果〔分科した会誌は年に各6冊，隔月交互に発行。一方のみの会員各 1,000 円の見込。両方の場合の会費は 1,200 円〕

議題（3）編集顧問に関する件

さらに通信による評議員会に次の如く提案することに決家した。

会誌の編集発行のためには，編集会議（編集長と編集理事とにより構成）を強化し，別に常置の編集顧問を置かず。

議題（4）昭和 30 年度評議員選出に関する件

昭和 30 年度評議員（定員 40 名）は，本年 10 月現在の各支部別会員数に応じ按分して，各支部毎に選出を願うことに決定。即ち，各支部別会員数（10 月現在）なみに按分による割当評議員数下記の如くなるを以て，至急選出本部へ通知の事。

支部名	北海道	東北	関東	中部	近畿	中国四国	九州	計
普通会員数（10 月現在）	192 名	74	331	122	93	143	156	1,111 名
来年度評議員数（現在評議員数）	7 名（7 名）	3（3）	12（14）	4（4）	3（3）	5（4）	6（5）	40 名（40 名）

議題（5）其の他，本年度の各分科会（生物資源・水産食品・増殖・沿岸漁業）に成て決議された左記2件，日本学術会議の申入れの件

A　原水爆製造実験使用反対についての訴え（全分科会）

B．国立水産水質保護研究所設立に関する要望（増殖分科会）

本件は通信による評議員会の決議を得て，別々に案文を起草の上日本学術会議え提出することに決定。尚夫々左記の会員に起草方を委嘱することに決定した。

A．原水爆反対委員　岡田彌一郎，大島泰雄，内橋潔（代・田中昌一）天野慶之の4氏。

B．国立水産水質保護研究所委員　岡田彌一郎，須藤俊造，松江吉行，大島泰雄の4氏。　以　上

昭和二十九年十二月二十日　印刷
昭和二十九年十二月二十五日　発行
第二十巻　第八号
本号定価 160 円（送料別）

編集兼発行者　右田正男
東京都中央区月島三号地東海区水産研究所内
発行所　日本水産学会
東京都中央区月島三号地東海区水産研究所内
振替口座　東京　59529番

印刷者　加藤松次
印刷所　株式会社 東海書房
発売所　株式会社 東海書房
東京都中野区江古田3の1223
電話　中野（38）4101

海底写真機

PAT. No. 190739

特　徴

海底写真機には

懸吊型と浮揚型とあり前者は舷側からワイヤーで吊下げて撮影し，撮影に必要な一切の操作は船上より遠隔操作で行う。後者は撮影を終ると自動的に浮上する構造のものである。前者の撮影深度は大体 200 m 以内で後者は 600 m 以内であるが特殊の目的には更に深度のものもある。いづれも連続撮影可能である。

（携帯至便）

（カタログ進呈）

株式会社 **科學研究所**

東京都文京区駒込上富士前町 31 番地

TEL 大塚（94）1131——9

T.S.K 鶴見精機製

海洋調査観測用機器と航海計器

（捲上機）（測深儀）航海用及調査用

（手　動）250M——550M 三種

（携帯用）（河川，湖沼，石油井用）
200M。T. S. 0. 0. 型1/2馬力
T.S. バッジサーモグラフ用電動捲上機 1.5馬力

（電　動）T.S. 0 型　550M　2馬力
T.S. I 型　1500M　2馬力
T.S. II 型　3000M　3馬力
T.S. III 型　3000M-5000M 5馬力及10馬力
T.S. ヘビータイプ海洋調査用電動捲上機 15及30馬力

（自記験潮器）（水位計）水圧式，フュース式，ステブンソン式

（採水器）ナンセン式，エクマン式，北原B号，ゴム二重筒表面採水器，T.S.トーメイ顛倒採水器（プラスチック製南日，岩宮式）T.S.精密採水器（水平型）

（T.S.水深・水温記録計）（T.S.バッシサーモグラフ）100M. 200M. 300M.

（顛倒寒暖計）防圧，被圧，検定付

（油井用遠装採水器）（蔵田氏噴井用点灯回転計）

（水色計）T.S.水色計（南日式）

（傾角度盤）深度更正表付

（採泥器）2Mピストンコーアサンプラー，ドレッヂ，スナッパー式，岩宮式筒型

（プランクトン採集器）表層，中層用，植物プランクトン用
元田，井上式垂直各層別採集器
中井，岩宮式曳航採集器（濾水計，デプスレコーダー付）中井式プランクトンネット用濾水計（発停装置付）

（深度計）岩宮2号，6号

（流速計）エクマンメルツ式，プライス電音式
T.S.自記流向流速計・港研数点流速記録計
T.S. 隔測流向流速記録計，南日式電管流速計

（波高計）T.S.小型流速計（各層連装式）

（測程儀）特許，運輸省型式承認済T.S.-E型シップログ
T.S.サイドログ

◎ 其他の海洋調査観測器機

◎ T.S.ステアリングスタンド，テレグラフ，其他の航海計器

株式会社 **鶴見精機工作所**

本社及工場　横浜市鶴見区鶴見町 1506

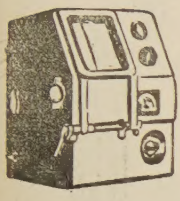
電話 鶴見（5）2028

出張所　東京都港区芝新橋二丁目三八番地　電話 芝（43）6635番
神戸市生田区海岸通二丁目二四番地（株）岸計器製作所内
電話 元町 7998 番
下関市西細江町（市民館内日本民衆倉業（株）下関営業所内
電話 0045 番
函館市末広町三四番地（株式会社本郷商店内）
電話 1584 番　2447 番

フィッシュスラフ

NECの

小型魚群探知機



小型軽量

取扱簡便

価格低廉

営業種目

各種音響測深機
各種魚群探知機
漁業用連絡無線
電気水温計

総取扱店

海上電機株式會社

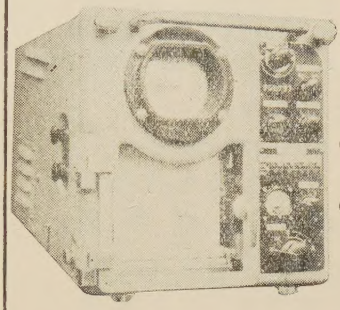
本社営業所　千代田区神田錦町 1ノ19
支店　下関
出張所　神戸・清水・小樽

サンケンの最新型魚探機

テレビスラフ

映像・記錄併用式

かつお…まぐろ…底曳に最適



特長

○ 魚探をしながら測深が出来る

○ 拡大探知が可能。

○ 一台分の値段で2台分の働き。

（カタログ進呈）

沼津市千本郷林1907　TEL（沼津）1626

株式会社 産研 産業科學研究所

東京事務所　東京都品川区上大崎長者丸 284の1
TEL（大崎）7433

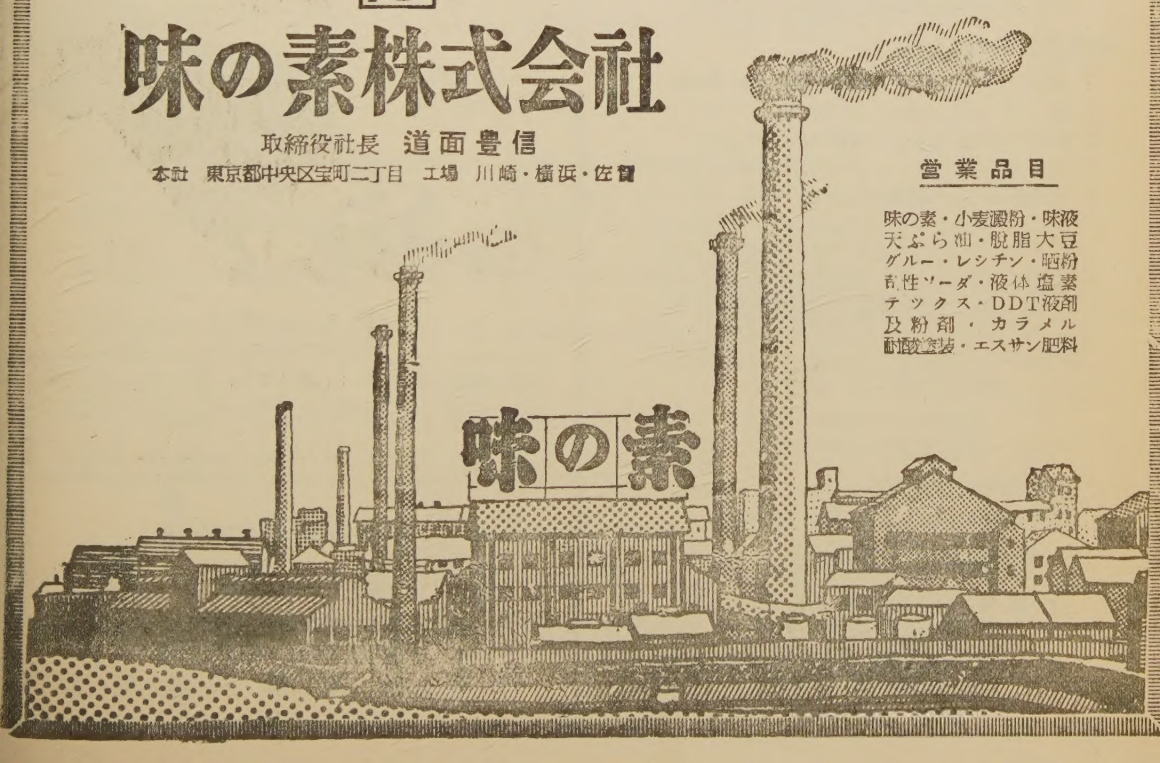
味の素株式会社

取締役社長　道面豊信

本社　東京都中央区宝町二丁目　工場　川崎・横浜・佐賀

営業品目

味の素・小麦澱粉・味液
天ぷら油・脫脂大豆
グルー・レシチン・晒粉
苛性ソーダ・液体塩素
テックス・DDT液剤
及粉剤・カラメル
耐酸塗装・エスサン肥料



経験30年!

HOH pH比色器

東北大名誉教授 理学博士 小久保清治先生 責任指導製作

☆ 正確・安定・耐久 ☆

海水pH比色器	測定範囲pH7.6～8.8
一般用pH比色器	pH0.0～12.0迄各種
新発売特X号器	pH1.2～10.4標準管三種

── 主要製作品 ──

農学博士 大島幸吉先生責任検定

大島式ビタミンA比色定量器
大島式脂油色調測定器

HOH規定液各種
HOH pH緩衝液pH全範囲
(カタログ送呈)

東京都文京区湯島二ノ二 (92) 4865

発売 東京理研株式会社
製作 小久保化学研究所

大敷網用鉄製台浮子及浮標一般

水産研究会指導

竹浮子の時代は過ぎた!!

鉄製浮子の利点

1 寿命長く経済……耐用年限 15～20 年
2 取扱容易……労力節約
3 浮力に変化がない……漁具の安定性増大
4 流水抵抗が少ない……特に急潮の場合に適す
5 網の規模に応じ最適の設計が出来る

写真説明(氷見ブリ網の実例)
直径 0.9米 長さ7米
浮力3屯(竹150本相当)

漁場用船舶用捲揚機, 起重機, コンベヤー
標識用浮標, 重油タンク類, 設計製作

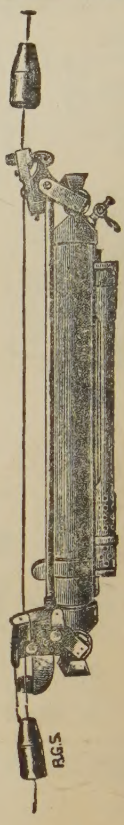
佐久間鉄工株式会社

営業所 東京都江東区亀戸 1ノ91
電話城東 (68) 881
工場 東京都江戸川区東小松川 5ノ585
電話 江戸川 81

海洋観測
水理生物

陸水學
調査器械

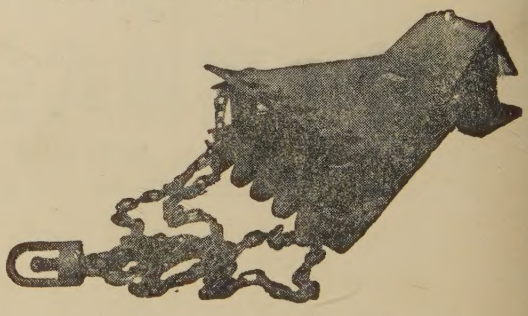
ナンセン式顛倒採水器



顛倒寒暖計 (防圧式)
◇中央氣象台檢定証付◇

→ 英國製品及獨逸製品と比較して同等以上の性能を有します (防圧式及被圧式の二種あり)

新野式ドレッヂ (特許出願中) ↓



ドレッヂ

種類	口径巾	高サ	長サ	附属
大型	60 cm	15 cm	90 cm	ロープなし
小型	45 cm	12 cm	60 cm	

登録商標 R.G.S.

株式会社 離合社

本社 東京都千代田区鍛冶町1-2 太洋ビル
電話 神田 (25) 0773・1513
工場 東京都・浦和市